



***Facultad  
de  
Ciencias***

**Análisis de las estructuras cristalinas de  
los materiales  $\text{CuF}_2$  y  $\text{AgF}_2$  mediante  
simulaciones de primeros principios**

**(Analysis of the crystalline structures of  
materials  $\text{CuF}_2$  and  $\text{AgF}_2$  materials using first  
principle simulations)**

**Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al**

**GRADO EN FÍSICA**

**Autor: Jorge Moreno Ceballos**

**Director: José Antonio Aramburu-Zabala Higuera**

**Diciembre - 2020**

Toda mi vida he escuchado que es de bien nacido ser agradecido, y me parece que es más que necesaria esta página en este trabajo.

La verdad que la carrera para mi no ha sido un camino de rosas, pero me encanta ser quien soy y es gracias a lo que he hecho.

Empezaré por tres profesores que creo que me han marcado a lo largo de mi vida, dos de instituto y uno de la facultad. Por ello doy las gracias a Miguelez y Teresa, gracias a ellos me aventuré a entrar aquí y aunque me haya costado un poco, he terminado. Una de las cosas que más recuerdo de mi época de bachillerato es a Teresa diciendo “*no hay Química sin Física, ni Física sin Matemáticas*”. De la facultad tengo (y mucho) que agradecer a Antonio, has sido un gran apoyo tanto como profesor como director de este trabajo en el ámbito académico y personal, mil gracias por tener siempre un momento para ayudarme y para atenderme, espero algún día ser la mitad de buen profesional que vosotros.

Me gustaría también acordarme de mis compañeros, de los de las dos etapas. Alvar y Guille que me visteis empezar y Jorge, Marina, Bea, Sierra, Marta y Juan que me habéis acompañado al final, gracias por acogerme y hacerme sentir en casa en un ambiente para mi tan hostil como la facultad. Y a mis amigos, los de siempre, formáis parte de esto.

Baltasar, el mejor camino es una línea recta, gracias por ayudarme a no torcerme.

También tengo que agradecer mucho a mi familia, empezaré por Deva, mi compañera de vida, gracias por apoyarme en todo momento y por siempre tener esa fé ciega en mi.

A mis hermanos, los tres, sabéis que no hay sido fácil, pero aquí estoy y como no podía ser de otra manera aquí estáis. Siempre a mi lado, siempre apoyándome y aconsejándome, aunque no os haga caso, no desistís.

A mi abuela, gracias por castigarme a hacer sumas y restas.

E igual que me acordaba de mi compañera de vida me tengo que acordar de quien me dió la vida, mi madre, que es esa clase de mujer orgullosa de sus hijos, que aunque no vaya a entender ni el título de este trabajo quiere una copia impresa para tenerla en casa, porque ella es así, nos acompaña en todo momento, cogiéndonos de la mano e indicándonos el camino, porque sí, siempre tiene razón. Gracias Mamá por todo, te quiero mucho.

---

## Resumen

Para entender las propiedades de los materiales sólidos, el primer paso consiste en analizar su estructura cristalina en condiciones ambiente. Sin embargo, entender el origen microscópico de cada estructura es un problema complejo, debido al gran número de posibles inestabilidades que conducen a diferentes estructuras con energías que pueden estar muy próximas. En este trabajo se desea estudiar el origen microscópico de las estructuras de los materiales  $CuF_2$  (grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ ) y  $AgF_2$  (ortorrómbica  $Pbca$ ), que tienen un notable interés tanto básico como aplicado. En particular, los fluoroargenatos son compuestos de interés como aislantes de transferencia de carga con electrones fuertemente correlacionados, así como en la búsqueda de nuevos superconductores. Ambos materiales tienen fórmula  $MF_2$  ( $M = Cu^{2+}, Ag^{2+}$ , iones de transición con configuraciones electrónicas  $3d^9$  y  $4d^9$ , respectivamente), son aislantes eléctricos y tienen orden antiferromagnético. En ambos compuestos se ha indicado que la estructura cristalina está implicada por la existencia de una inestabilidad Jahn-Teller relacionada con el especial acoplamiento entre los electrones y un modo de vibración tetragonal. Sin embargo, un reciente trabajo ha mostrado que la estructura de  $CuF_2$  proviene de una de tipo rutilo (estructura tetragonal  $P4_2/mnm$  de  $ZnF_2$  o  $TiO_2$ ) a través de una inestabilidad ortorrómbica no Jahn-Teller. En este trabajo se usarán cálculos de primeros principios para analizar la estructura de  $AgF_2$ , buscando encontrar la estructura madre y el tipo de inestabilidad.

**Palabras clave:** Inestabilidad, distorsión, simetría, simulaciones de primeros principios, efecto *Jahn-Teller*, fase madre.

## Abstract

To understand the properties of solid materials, the first step consist on analyzing its crystalline structure at normal temperature and pressure. However, understanding the microscopical origin of each structure is a complex issue, due to the amount of instabilities that lead to different structures with close energies.

In this work it is going to be analyzed the microscopical origin of the structures of the materials  $CuF_2$  (spacial group monoclinic  $P2_1/n$ ) and  $AgF_2$  (orthorhombic  $Pbca$ ),

---

which have basic and applied interests. In fact, silver fluorides are interesting as charge transfer insulating materials with strongly correlated electrons, as well as the search of new superconducting materials. Both materials are shaped as  $MF_2$  ( $M=Cu^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ , transition ions with electron configuration  $3d^9$  and  $4d^9$  respectively), they are electrical insulators and with antiferromagnetic order. In both materials the crystalline structure has been reported as a Jahn-Teller instability related to the coupling between the electrons and a tetragonal mode of vibration.

However in a recent work it has been shown that the structure of  $CuF_2$  comes from one similar to rutile's (tetragonal structure  $P4_2/mnm$  as  $ZnF_2$  or  $TiO_2$ ) through an orthorhombic instability no Jahn-Teller. In this work first principles simulations will be used to analyze the structure of  $AgF_2$ , looking for its parent structure and the kind of instability.

**Key words:** instability, distortion, symmetry, first principles simulation, *Jahn-Teller* effect, parent structure.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Materiales fluoroargentos: importancia de $AgF_2$	1
1.2. Objetivos del trabajo	3
1.3. Organización del trabajo	5
<b>2. Estructuras experimentales de <math>AgF_2</math> y de <math>CuF_2</math></b>	<b>6</b>
2.1. Estructura de $AgF_2$	6
2.1.1. Estructura cristalina	6
2.1.2. Estructura magnética	7
2.2. Estructura de $CuF_2$	8
2.2.1. Estructura cristalina y magnética	8
2.3. Comparación de ambas estructuras	9
<b>3. Acoplamiento vibrónico: efectos Jahn Teller y Pseudo Jahn-Teller</b>	<b>11</b>
3.1. Introducción	11
3.2. Acoplamiento vibrónico: definición de fase madre de alta simetría	12
3.3. Acoplamiento con modos totalmente simétricos	14
3.4. Efecto Jahn-Teller	15
3.5. Efecto Pseudo Jahn-Teller	17
<b>4. Métodos computacionales</b>	<b>20</b>
4.1. Ecuación de Schrodinger	20
4.2. Aproximaciones	21

---

4.2.1.	Aproximación adiabática . . . . .	21
4.2.2.	Aproximación a un electron . . . . .	22
4.2.3.	Aproximación LCAO . . . . .	23
4.3.	Bases de funciones utilizadas para las funciones a un electron . . . . .	24
4.4.	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	24
4.4.1.	Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	25
4.4.2.	Método de Kohn y Sham . . . . .	26
4.5.	Programas utilizados . . . . .	28
<b>5.</b>	<b>Resultados previos en <math>CuF_2</math></b>	<b>29</b>
5.1.	Fase madre tipo rutilo . . . . .	29
5.2.	Efecto Jahn-Teller en complejos octaédricos . . . . .	31
5.3.	Distorsiones de la fase madre . . . . .	32
<b>6.</b>	<b>Resultados en <math>AgF_2</math></b>	<b>35</b>
6.1.	Optimización de la geometría de $AgF_2$ . . . . .	35
6.2.	Obtención de la fase madre de $AgF_2$ . . . . .	36
6.3.	Potenciales cristalinos en la fase madre . . . . .	40
6.4.	Cálculos moleculares en el complejo $AgF_6^{4-}$ . . . . .	41
6.5.	Distorsión de la fase madre: Efecto Jahn-Teller trigonal . . . . .	42
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>45</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Materiales fluoroargentos: importancia de $AgF_2$

Los sólidos que contienen elementos de transición tienen una amplia variedad de propiedades interesantes, y por ello se realizan un gran número de estudios sobre dichos compuestos [1]. Un ejemplo de las propiedades es que se pueden encontrar desde buenos metales, hasta buenos aislantes; imanes extremadamente fuertes o también gran magnetorresistencia, como es el caso de las manganitas. Una de las propiedades más interesantes es la superconductividad de alta temperatura, que se da en óxidos de  $Cu^{2+}$ .

Poder desgranar el origen de estas propiedades es un problema no trivial; para ello se debe entender la estructura del material, así como los enlaces formados por sus átomos y por último la estructura electrónica que presentan. Los electrones de las capas d de los elementos de transición están fuertemente correlacionados, lo que es muy relevante, ya que de otra manera no se podrían entender los aislantes Mott, que deberían ser metales según la teoría de bandas, pero que debido a la correlación entre sus electrones de las capas d se comportan como aislantes.

Uno de los iones de transición que cuenta con mayor número de estudios es el  $Cu^{2+}$ , cuya configuración electrónica es  $3d^9$ , ya que este catión está presente en una infinidad de compuestos. Por ejemplo en moléculas orgánicas que pueden ser encontrados en bacterias, en la manzanilla y en los seres humanos. Así mismo se encuentra en pesticidas, fungui-

cidas y catalizadores diversos [2]. Este catión también aparece en materiales inorgánicos, aumentándose el interés por estos compuestos a partir de 1986 con el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura, siendo este descubrimiento un boom de búsqueda de otros oxocupratos cuya temperatura crítica fuera mayor.

Tras dicho descubrimiento, y para intentar encontrar nuevos materiales superconductores con mayor temperatura crítica, en las últimas décadas se han desarrollado trabajos sobre fluoroargenatos [3]. El catión  $Ag^{2+}$  es isoelectrónico con el catión  $Cu^{2+}$  y estos iones comparten algunas características. Existen pocos compuestos con el ión  $Ag^{2+}$  ya que es muy inestable y tiende a separarse en los cationes  $Ag^+$  y  $Ag^{3+}$ . Debido a esto, el primer compuesto estable del catión  $Ag^{2+}$  no se sintetizó hasta 1891, el  $AgF_2$ . Este material presenta propiedades oxigenantes y fluorizantes muy fuertes, por lo que es utilizado en la síntesis de otros compuestos fluorados tales como el  $UF_6$ .

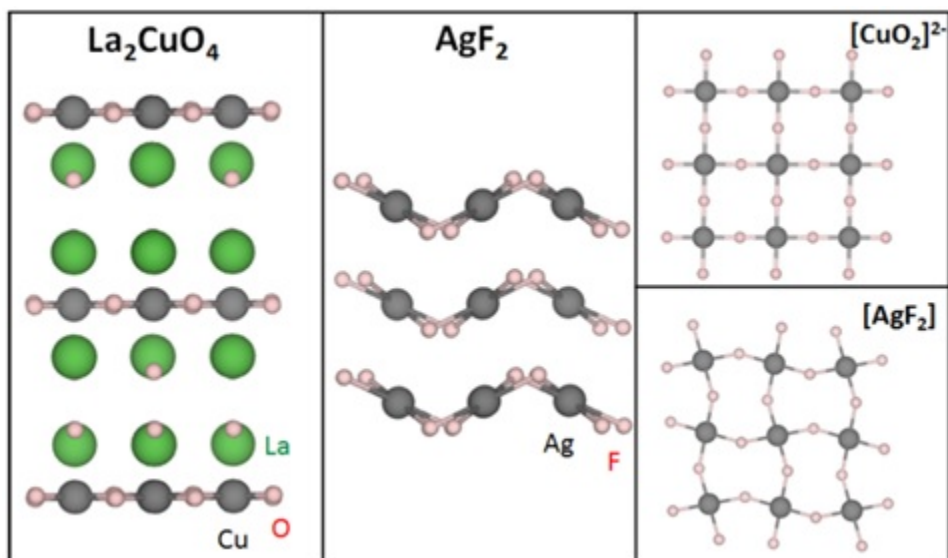
La estructura de este material sin embargo no fue determinada hasta casi un siglo más tarde, en 1971 [4]. Los compuestos de  $Ag^{2+}$  conocidos son unos 100, sin embargo de otros iones de la plata, como los compuestos del  $Ag^+$ , son más de 16000.

$AgF_2$  es un material aislante, con un gap de aproximadamente 2 eV que es ocasionado por la transferencia de carga desde los iones  $F^-$  a los iones  $Ag^{2+}$ , bajando las bandas del  $F^-$ . Por ello la parte superior de la banda de valencia tiene carácter dominante de  $F^-$  y la parte inferior de la banda de conducción tiene carácter dominante de  $Ag^{2+}$ .

Este compuesto tiene características similares a los oxocupratos en capas superconductoras como  $La_2CuO_4$ , siendo ambos compuestos antiferromagnéticos. Sus constantes de superintercambio tienen valores similares y ambos tienen una estructura en capas, como se muestra en la figura 1.1. Se puede ver que los planos de  $AgF_2$  están bastante doblados, lo que es un obstáculo para la superconductividad. Por ello se buscan alternativas a los oxocupratos intentando sintetizar compuestos similares a  $AgF_2$  pero con menor doblado de los planos.

Hasta el momento no se han conseguido sintetizar compuestos de  $AgF_2$  con capas aplanadas, aunque se han hecho diversos intentos, tanto a altas presiones como creciendo films sobre diferentes sustratos (tales como el  $SrTiO_3$ ), debido principalmente al gran poder oxidante del material. Se ha analizado la posibilidad de crear monocapas de  $AgF_2$





**Figura 1.1:** Capas de iones magnéticos en  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y  $\text{AgF}_2$  [5]. En  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  las capas tienen una estequiometría  $\text{CuO}_4^{6-}$ , compensadas por capas intermedias  $\text{La}_2^{6+}$ , mientras que en  $\text{AgF}_2$  la estequiometría es  $\text{AgF}_2$  neutra, lo que es una ventaja para la superconductividad.

con superconductividad de elevada temperatura crítica. Wegner y Tokárac han realizado cálculos de primeros principios obteniendo como resultado que la función trabajo para la superficie (010) tiene el mayor valor conocido para materiales con superficies no dipolares, que permite crear niveles de electrones en su gap y así proveer con huecos a otros materiales aislantes que pudieran tener superconductividad de tipo p.

## 1.2. Objetivos del trabajo

Para la correcta comprensión de los materiales que presentan cationes de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ag}^{2+}$  se debe tener un conocimiento profundo de su estructura electrónica en el estado fundamental, así como la relación de ésta con su estructura cristalina. Por ello determinar el origen de cada estructura es de suma importancia. Se tiene que conocer de forma precisa la fase madre de la que proviene cada compuesto así como las diferentes distorsiones que ha sufrido para poder determinar cuál será el estado fundamental electrónico de cada compuesto.

Se analizará en este trabajo la estructura del compuesto  $\text{AgF}_2$ , formado por complejos

$AgF_6^{4-}$ , un catión de plata  $Ag^{2+}$  rodeado de 6 aniones vecinos  $F^-$ , con una disposición de un octaedro muy distorsionado. Los electrones de la capa de valencia 4d están bastante localizados en cada complejo, lo que hace que muchas de las propiedades del compuesto esten íntimamente relacionadas con la estructura electrónica de un complejo.

Se realizará un análisis comparativo de los materiales  $CuF_2$  y el  $AgF_2$  que forman complejos que a priori pueden resultar similares, ya que se trata de dos cationes isoelectrónicos unidos a un mismo anión. Hay que destacar que en la literatura, el origen de la estructura de estos dos compuestos se suele considerar como un claro ejemplo de una distorsión tipo Jahn-Teller a partir de una fase de alta simetría octaédrica. Recientemente se han publicado dos trabajos [6], [7] en los que, mediante simulaciones de primeros principios, argumentos teóricos y comparación con datos experimentales, se ha mostrado que la estructura de  $CuF_2$  no se debe a un efecto Jahn-Teller sino a dos inestabilidades diferentes. Así mismo, otros trabajos han mostrado que, en contra de lo que es supuesto por la mayoría de los autores, la estructura de una gran parte de los compuestos de  $Cu^{2+}$  tampoco es el resultado de un efecto Jahn-Teller.

El objetivo general de este trabajo será llevar a cabo un estudio teórico-computacional de primeros principios del origen de la estructura cristalina del compuesto  $AgF_2$ , para determinar si éste compuesto sufre una distorsión Jahn-Teller o no, comparando esta estructura con la del material isoelectrónico  $CuF_2$ , analizando las implicaciones que tendrá sobre las propiedades del compuesto.

La herramienta principal que se ha empleado para llevar a cabo este estudio son las simulaciones computacionales de primeros principios, que resuelven la ecuación de Schrödinger del sistema sin usar datos empíricos, tanto para estudiar el cristal de  $AgF_2$  periódico, como para el estudio de los complejos  $AgF_6^{4-}$  dentro del cristal.

En cuanto a los objetivos concretos de este trabajo, el primero de todos es el aprendizaje de cómo realizar un trabajo de investigación riguroso, para ello se ha hecho búsqueda bibliográfica del  $AgF_2$ , así mismo se ha aprendido a hacer un análisis de la estructura de un sólido y se ha hecho una comparación entre las estructuras de los compuestos  $AgF_2$  y del  $CuF_2$ . Uno de los objetivos más importantes del trabajo es aprender qué es el efecto Jahn-Teller y cuándo se produce. Con el fin de analizar cuantitativamente y de

forma rigurosa el origen de la estructura de  $AgF_2$  se ha hecho uso de dos programas de cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad, lo que ha exigido aprender la teoría tras dichos programas y su correcto uso, incluyendo sus aproximaciones, puntos fuertes y sus limitaciones. También se ha adquirido práctica en el uso del entorno Linux de los servidores de cálculo del grupo de Física Teórica de la Materia Condensada de la UC. Por último se ha tenido que aprender el uso de algunos programas de representación gráfica de los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas.

### 1.3. Organización del trabajo

El trabajo está dividido en 7 capítulos. Siendo el primero de ellos esta introducción, en el que se detalla la relevancia de este trabajo y qué se pretende hacer en la memoria del mismo.

El segundo capítulo se presentarán de las estructuras experimentales, espaciales y magnéticas, de los dos sólidos que se van a comparar el  $AgF_2$  y el  $CuF_2$ .

En el tercer capítulo se hablará de las distorsiones por el acoplamiento vibrónico, explicando los efectos Jahn-Teller y Pseudo Jahn-Teller.

En el cuarto capítulo se detallarán los diferentes métodos computacionales utilizados para la obtención de los resultados que se plantean en la memoria.

En el quinto y sexto capítulos se presentarán los resultados de  $CuF_2$  y de  $AgF_2$  respectivamente.

Finalmente en el séptimo capítulo se hablará de las conclusiones del trabajo así como la posibles líneas de investigación sobre  $AgF_2$ .

## Capítulo 2

# Estructuras experimentales de $AgF_2$ y de $CuF_2$

En este capítulo se analizarán las estructuras experimentales de los dos compuestos en condiciones normales de presión y temperatura. Hay que recordar que tanto el ión  $Ag^{2+}$  como el  $Cu^{2+}$  son isoelectrónicos con configuraciones electrónicas  $d^9$ .

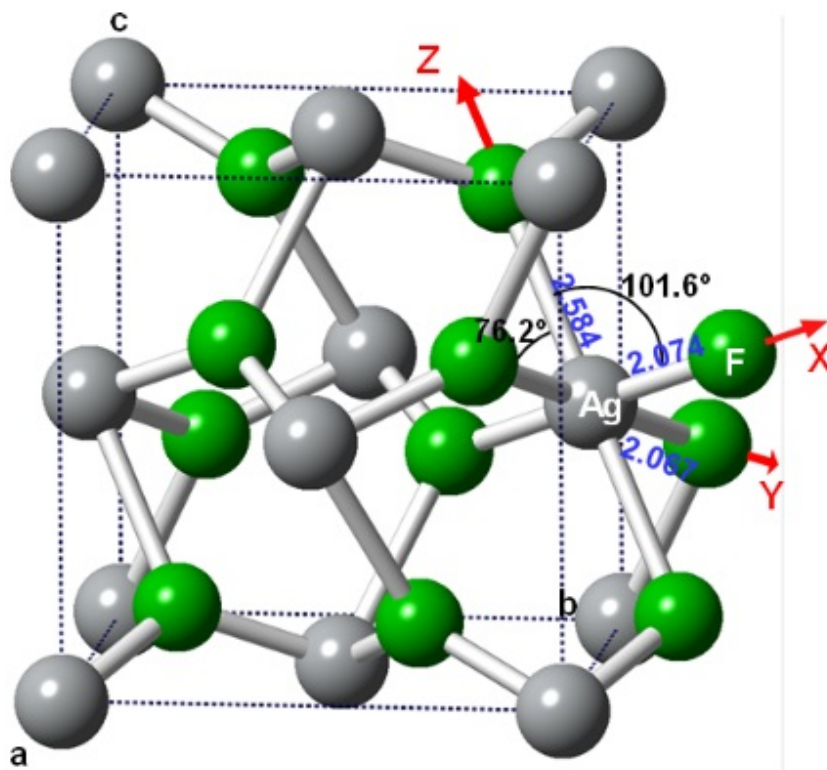
### 2.1. Estructura de $AgF_2$

#### 2.1.1. Estructura cristalina

En la figura 2.1 se muestra la celda unidad de la estructura cristalina experimental, siendo ésta ortorrómbica con grupo espacial  $Pbca$  cuyos parámetros de malla son  $a = 5.073 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.529 \text{ \AA}$  y  $c = 5.813 \text{ \AA}$

Esta estructura está formada por complejos  $AgF_6^{4-}$  siendo las distancias entre los cationes de  $Ag^{2+}$  con cada uno de los aniones  $F^-$   $R_X = 2,074 \text{ \AA}$ ,  $R_Y = 2,067 \text{ \AA}$  y  $R_Z = 2,584 \text{ \AA}$  en su sentido positivo y negativo. Se ve que la forma es aproximadamente un octaedro alargado en la dirección Y de cada complejo y además que las diferencias entre  $R_X$  y  $R_Y$  son pequeñas, de unos  $0.007 \text{ \AA}$ . En cuanto a los ángulos, no son de  $90^\circ$ . Como se puede apreciar el ángulo  $F_X - Ag - F_Y$  es de  $76.23^\circ$  y el ángulo  $F_Z - Ag - F_Y$  es de  $101.6^\circ$  y el ángulo  $F_X - Ag - F_Z$  es de  $86.69^\circ$ . Los complejos se unen entre sí quedando cada ligando

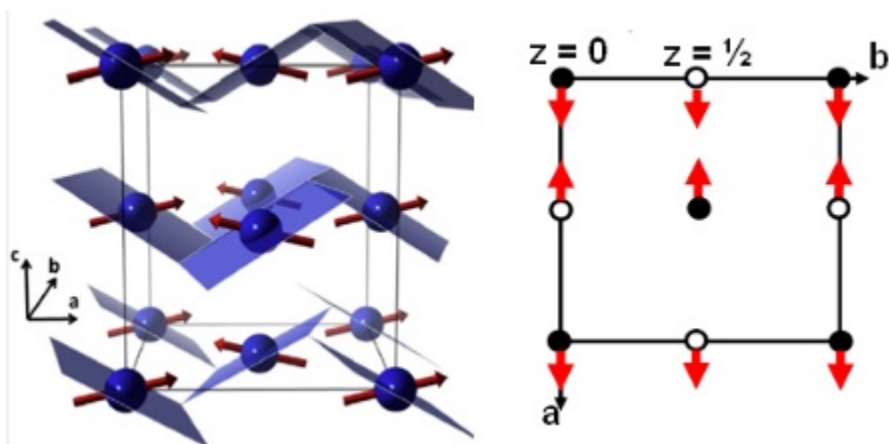
F unido a 3 Ag formando un triángulo escaleno.



**Figura 2.1:** Estructura experimental cristalina del  $\text{AgF}_2$  del grupo ortorrómbico  $Pbca$  [4]

### 2.1.2. Estructura magnética

En cuanto a la estructura magnética experimental de  $\text{AgF}_2$  para temperaturas menores a 167 K los spines están ligeramente inclinados por el efecto spin-órbita, así mismo se puede ver como las componentes mayoritarias de los momentos, que son paralelas a la dirección  $a$ , con estructura ferromagnética débil en los planos perpendiculares a  $c$  y estructura antiferromagnética entre planos.



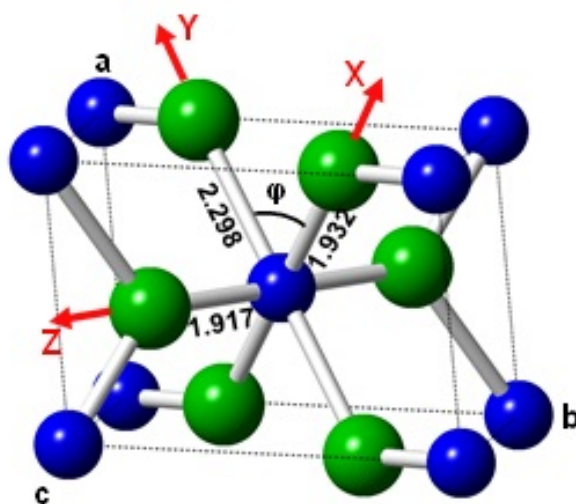
**Figura 2.2:** Estructura magnética del  $\text{AgF}_2$ , Izq: estructura antiferromagnética en 3D. Der: estructura en los planos a altura  $z=0$  y  $z=\frac{1}{2}$  [8]

## 2.2. Estructura de $\text{CuF}_2$

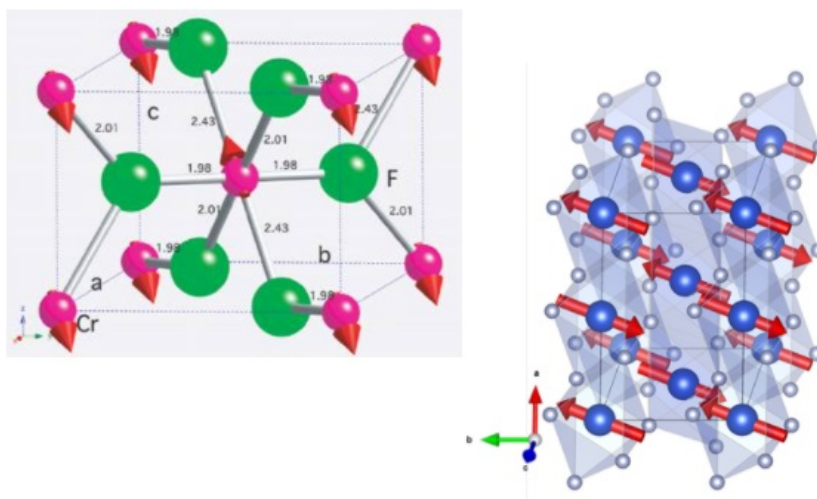
### 2.2.1. Estructura cristalina y magnética

En la figura 2.3 se muestra la celda unidad de  $\text{CuF}_2$  dada en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$  no estándar. Para apreciar que la estructura del  $\text{CuF}_2$  viene de una estructura tipo rutilo. Los complejos en este solido son  $\text{CuF}_6^{4-}$  con distancias entre cada catión y cada anión de  $R_X = 1,932 \text{ \AA}$ ,  $R_Y = 2,298 \text{ \AA}$  y  $R_Z = 1,917 \text{ \AA}$ . Además tal y como se puede ver en la figura, cada átomo de flúor enlaza a tres átomos de cobre.

En cuanto a su estructura magnética, el  $\text{CuF}_2$  de forma similar al  $\text{AgF}_2$  también es antiferromagnético. A la vista de la figura 2.4 se puede ver como los spines se orientan de forma alternativa arriba y abajo, siendo una estructura antiferromagnética.



**Figura 2.3:** Estructura cristalina de  $\text{CuF}_2$  en el grupo no estándar  $P2_1/n$  [7]

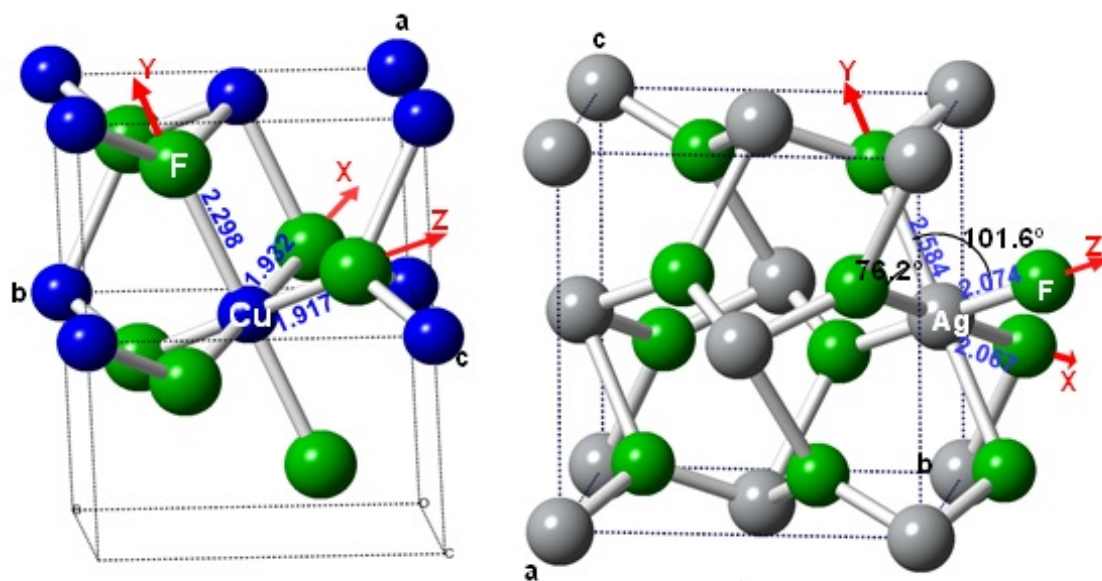


**Figura 2.4:** Estructura magnética de  $\text{CuF}_2$ . Izquierda: Estructura en celda estándar  $P2_1/c$  Derecha: celda estándar doblada en  $a$  ( $a_m = 2a$ ) [9] [10]

### 2.3. Comparación de ambas estructuras

En la figura 2.5 se puede apreciar la estructura de  $\text{CuF}_2$  dibujada en la celda unidad estándar  $P2_1/c$ , que está formada por complejos  $\text{CuF}_6^{4-}$ . Las estructuras de ambos sólidos,

que a priori atendiendo a sus configuraciones electrónicas, parecían semejantes, vemos que presentan diferencias, tales como el grupo espacial los ángulos entre los iones o las distancias interatómicas.



**Figura 2.5:** Comparación en las estructuras cristalinas en sus grupos estándar de  $CuF_2$  y  $AgF_2$  [7]



## Capítulo 3

# Acoplamiento vibrónico: efectos Jahn Teller y Pseudo Jahn-Teller

### 3.1. Introducción

Las estructura de  $AgF_2$  y  $CuF_2$  suelen ser consideradas como ejemplo de un efecto Jahn-Teller proveniente de una fase de alta simetría con complejos octaédricos, con un estado fundamental doblete espacial  $^2E_g$  de forma que se distorsionan espontáneamente hasta la geometría experimental a través de un acoplamiento vibraciones-electrones(acoplamiento vibrónico) de tipo efecto Jahn-Teller. Como se indica en el primer capítulo, el objetivo principal de este trabajo será verificar rigurosamente si en estos sistemas se produce un efecto Jahn-Teller o no. [11] [12] [13].

A continuación se analizará qué son los diferentes acoplamientos vibrónicos, analizando los acoplamientos de modos totalmente simétricos, los efectos Jahn-Teller (JT) y pseudo Jahn-Teller (PJT).

### 3.2. Acoplamiento vibrónico: definición de fase madre de alta simetría

Pese a que en la aproximación adiabática se considera que los movimientos de los electrones son independientes a las vibraciones de los núcleos, ésta interacción es fundamental para entender problemas no adiabáticos como las distorsiones de una molécula o sólido. Esta interacción se la conoce como acoplamiento vibrónico o acoplamiento electrón-fonón.

La teoría del acoplamiento vibrónico es compleja tanto en sus conceptos como en su formalismo matemático [14]. Para intentar la comprensión del mismo se han realizado varios modelos sencillos, que no suelen contar con la justificación teórica necesaria y suelen ser incorrectos. En este capítulo se hará un resumen de las ideas cualitativas presentes en el trabajo del acoplamiento vibrónico pero sin perder el rigor conceptual que la teoría requiere.

La teoría más usual del acoplamiento vibrónico sigue un tratamiento aproximado de teoría de perturbaciones [14]. Primero se considera una fase madre de alta simetría, que en este trabajo consideraremos que se trata de la fase estable que se obtiene al sustituir el catión de capa abierta por uno catión de radio iónico similar con densidad electrónica totalmente simétrica. En el caso de  $AgF_2$  y  $CuF_2$  los iones de capa abierta son el  $Ag^{2+}$  y el  $Cu^{2+}$ , iones isoelectrónicos de configuración electrónica  $d^9$ . Sus radios iónicos en complejos de coordinación 6 son  $r = 0.87 \text{ \AA}$  y  $r = 1.01 \text{ \AA}$  respectivamente. Sus fases madre se corresponden a  $CdF_2$  y  $ZnF_2$ , con cationes  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  de configuraciones de capa cerrada  $d^{10}$  y cuyos radios iónicos son  $r = 0.89 \text{ \AA}$  y  $r = 1.09 \text{ \AA}$ .

Las fases madre se obtienen mediante optimizaciones de la geometría partiendo de las fases experimentales de  $AgF_2$  y  $CuF_2$  manteniendo el grupo espacial de simetría. El grupo que se obtiene para la fase madre puede ser de mayor simetría que el inicial. Además la fase madre puede ser estable o metaestable y no tiene por qué haber sido encontrada experimentalmente.

La ecuación de Schrödinger electrónica para la fase madre (orden cero de perturbacio-

nes) tiene la forma

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)}(r) = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}(r) \quad (3.1)$$

siendo  $r$  el conjunto de las coordenadas espaciales  $r_i$  de todos los electrónicos y el subíndice  $n$  indica los diversos estados electrónicos.

Considerando la distorsión de la fase madre por los modos de vibración de coordenadas normales  $Q = \{Q_k\}$  y desarrollando el hamiltoniano en serie de Taylor

$$H(r, Q) = H^{(0)}(r) + \sum_k \left( \frac{dH}{dQ_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{d^2H}{dQ_k^2} \right) Q_k^2 + \dots \quad (3.2)$$

la energía de los estados hasta segundo orden de perturbaciones es:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots = E_n^{(0)} + \sum_k V_k Q_k + \frac{1}{2} K Q_k^2 + \dots \quad (3.3)$$

siendo  $V_k$  la constante de acoplamiento vibrónico de primer orden en el estado  $n$  de la fase madre para el modo  $Q_k$

$$V_k = \langle \psi_n^{(0)} | \frac{dH}{dQ_k} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.4)$$

Es importante notar que si el estado  $n$  es degenerado la constante de acoplamiento es una matriz que hay que diagonalizar. Los elementos diagonales de dicha matriz representan la fuerza que los electrones en el estado  $n$  hacen sobre los núcleos en la distorsión  $Q_k$ . En el caso de una fase madre octaédrica con un estado  $n$  de tipo  $E_g$  la matriz es de orden 2 y sólo hay un elemento de matriz distinto por simetría.

$K$  es la constante de fuerza del estado  $n$  y presenta dos contribuciones

$$K = K_0 + K_v \quad (3.5)$$

siendo  $K_0$  la constante de fuerza del estado en la fase madre

$$K_0 = \langle \psi_n^{(0)} | \frac{d^2H}{dQ_k^2} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.6)$$

y  $K_v$  la contribución del acoplamiento vibrónico entre el estado  $n$  y los demás estados  $m$  acoplados a través de  $Q_k$

$$K_v = \sum_{m \neq n} \frac{|F_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (3.7)$$

siendo  $F_{mn}$  la constante de acoplamiento entre los estados  $m$  y  $n$

$$F_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \frac{dH}{dQ_k} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.8)$$

Los acoplamientos vibrónicos se pueden clasificar en tres categorías:

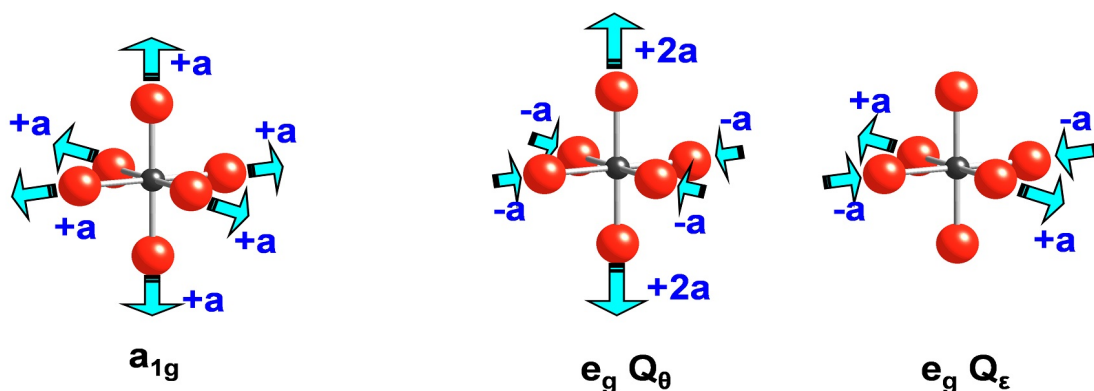
- Acoplamientos con modos de vibración  $Q_k$  totalmente simétricos. Este acoplamiento no cambia la simetría de la fase madre.
- Acoplamientos con modos  $Q_k$  asimétricos en el que el estado inicial  $\psi_n^{(0)}$  es degenerado, surgiendo la distorsión por el término  $E_n^{(1)}$  principalmente. Esta distorsión se conoce con el nombre de efecto Jahn-Teller. Hay que notar que la expresión  $E_n^{(1)} = \sum_k V_k Q_k$  sólo es válida en el caso del efecto JT llamado  $E_g \otimes e_g$  en complejos octaédricos, que se discutirá más adelante. El número de constantes vibrónicas lineales depende, en general, de la simetría del problema.
- Acoplamiento con modos  $Q_k$  asimétricos donde la distorsión surge principalmente por el término  $E_n^{(2)}$ , es decir, por el acoplamiento entre el estado  $n$  y algún estado excitado  $m$ . Se conoce a este acoplamiento como efecto pseudo Jahn-Teller.

Estos acoplamientos pueden aparecer simultáneamente en un mismo sólido, o sólo alguno de ellos. El efecto PJT siempre aparece, mientras que el efecto JT necesita que el estado electrónico tenga degeneración espacial. Si el efecto PJT lleva a una situación de menos energía que el efecto JT, el efecto JT no se produce.

### 3.3. Acoplamiento con modos totalmente simétricos

El hamiltoniano del sistema es totalmente simétrico bajo las operaciones del grupo de simetría. Como  $\frac{dH}{dQ_k} Q_k$  es un término del desarrollo en serie de Taylor de  $H$ , también tiene que ser simétrico y  $\frac{dH}{dQ_k}$  tiene que tener la misma simetría que el modo de vibración  $Q_k$ .

Si el modo de vibración es totalmente simétrico el integrando  $\psi_n^{(0)} \left| \frac{dH}{dQ_k} \right| \psi_n^{(0)}$  del término de acoplamiento lineal  $V_k$  siempre es totalmente simétrico y así  $V_k$  es no nulo. Los modos totalmente simétricos producen por ello un acoplamiento vibrónico de primer orden. Las distorsiones debidas a estos modos no cambian la simetría de los complejos, sólo cambian las distancias entre el metal y los ligandos. Esta distorsión se produce si al partir de la estructura madre se sustituyen los iones de capa cerrada por los de capa abierta que al cambiar el tamaño de los iones activan los modos de vibración  $Q_k$  compatibles con la simetría del sistema. En la figura 3.1 se muestra el único modo totalmente simétrico ( $a_{1g}$ ) de un complejo  $ML_6$  octaédrico.



**Figura 3.1:** Modos de vibración en un complejo octaédrico. *Izquierda:* modo totalmente simétrico  $a_{1g}$   
*Derecha:* modo  $e_g$  con sus componentes degeneradas  $Q_\theta$  y  $Q_\epsilon$

### 3.4. Efecto Jahn-Teller

El efecto Jahn-Teller, propuesto por los físicos L. Landau y E. Teller y posteriormente demostrado por H. Jahn y E. Teller [15] es una de las rupturas de simetría que se pueden dar en los sólidos y las moléculas. Este efecto está en el origen de muchas propiedades de moléculas y sólidos como la superconductividad de alta temperatura de los óxidos de cobre o el origen de algunas reacciones químicas. Este teorema postula lo siguiente:

*“En un sistema no lineal que se encuentre en una situación de alta simetría tal que su estado tiene degeneración orbital, entonces el sistema es inestable y se distorsiona espontáneamente a una simetría más baja donde el estado levante su degeneración espacial.”*

Para la demostración del teorema Jahn y Teller se basaron en la simetría, analizando cada grupo puntual molecular no lineal que tuviera degeneración y encontrando un modo de vibración que permitía un levantamiento de la degeneración, con una distorsión que bajaba la simetría y con menor energía.

El efecto JT es un acoplamiento de primer orden entre estados. Para ello la constante de acoplamiento lineal tiene que ser distinta de cero,  $V_k \neq 0$ . Para que ésto ocurra  $\psi_n^{(0)}$  de la fase madre tiene que estar degenerado. Las componentes degeneradas del estado  $n$  se acoplan en un modo de vibración  $Q_k$  asimétrico. Si el sistema tiene centro de inversión, el modo de vibración tiene que ser par respecto a la inversión. Por ello el efecto JT produce distorsiones “on centre”, en las que el centro de gravedad de la distorsión no varía.

En el caso de una fase madre de alta simetría con degeneración orbital, el acoplamiento con un modo de vibración que baja la simetría rompe la degeneración orbital. Si el sistema tiene degeneración orbital 2, uno de los orbitales se estabiliza y el otro se desestabiliza la misma cantidad de energía, ver figura 3.2. Por ello el sistema tiene una ganancia de energía.



**Figura 3.2:** *Izquierda:* Efecto JT. Fase madre de alta simetría con degeneración espacial 2 se acopla con modo de vibración que baja la simetría, rompiendo la degeneración orbital con una ganancia de energía. *Derecha:* Efecto PJT. Interacción vibrónica de los estados  $m$  y  $n$ , separados una energía  $\Delta$ . Si la ocupación del estado  $n$  es mayor que la del  $m$ , se produce una ganancia de energía en el sistema.

El efecto JT es debido principalmente al término lineal  $E_n^{(1)}$ , pero el término  $E_n^{(2)}$  también se tiene que considerar. Por ello, siempre tenemos un efecto JT y también hay un efecto

PJT del estado  $n$  con estados excitados  $m$ . Esta mezcla PJT es muy relevante en complejos de fase madre octaédrica como  $\text{CuF}_6^{4-}$ , en los que la mezcla de los niveles  $3d$  y  $4s$  puede ser importante en la estabilización de los niveles del efecto JT.

En el tema 5 se analizará el caso de un efecto JT  $E_g \otimes e_g$  en un complejo octaédrico  $\text{CuF}_6^{4-}$ , en la que el estado fundamental  $E_g$  tiene degeneración espacial dos y se acopla con un modo doblete  $e_g$ , deformando el complejo la componente tetragonal  $Q_\theta$ . La energía del efecto JT en primer orden es  $E_n^{(1)} = V_k Q_\theta$ , ya que solo hay una constante lineal  $V_k$  y hay dos estados igualmente probables, un octaedro alargado axialmente (si  $Q_\theta > 0$ ;  $V < 0$ ) o comprimido ( si  $Q_\theta < 0$ ;  $V > 0$ ).

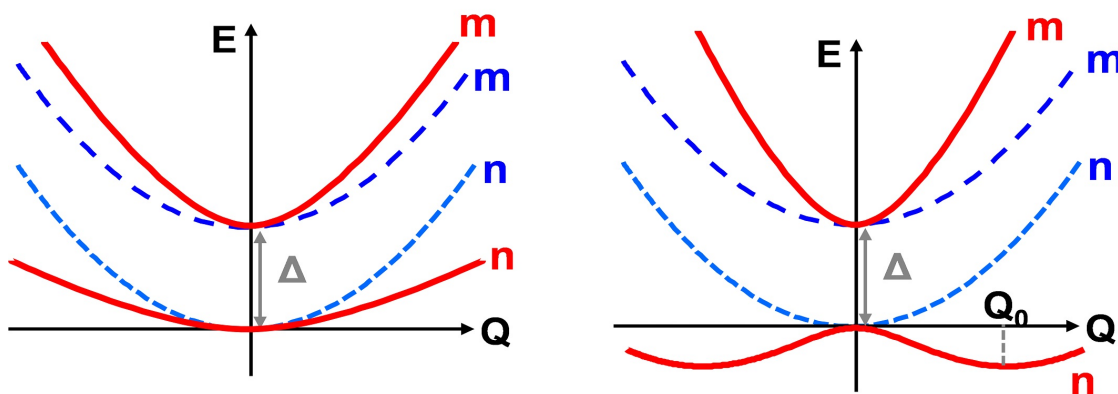
### 3.5. Efecto Pseudo Jahn-Teller

Un acoplamiento de segundo orden entre dos estados  $n$  y  $m$  se conoce como un efecto pseudo Jahn-Teller (PJT). Los estados, separados por una energía  $\Delta$  se acoplan a través de un modo antisimétrico  $Q_k$ . La mezcla de ambos estados hacen que el estado de menor energía baje su energía total, y el de mayor energía sube su energía. Si la ocupación del estado  $n$  es mayor que la del estado  $m$ , se produce una ganancia de energía en el sistema (figura 3.2).

En la ecuación 3.2.7 vimos que la contribución vibrónica a la constante de fuerza  $K$  por la interacción de los estados  $n$  y  $m$  es  $K_v = \pm |F_{mn}|^2 / \Delta$ . Si nos fijamos en el  $n$  de menor energía, en el que  $K_v < 0$ , se pueden encontrar dos casos:

- Efecto PJT débil:  $|K_v| < K_0$ , de forma que  $K > 0$  y  $K < K_0$ , es decir, el acoplamiento vibrónico ha reducido la curvatura del estado  $n$  pero su mínimo sigue en  $Q_k = 0$ , luego no hay cambios en la simetría del sistema . El estado  $m$  de mayor energía ha aumentado su curvatura (ver figura 3.3 izquierda). En este caso, se produce una distorsión “on centre”
- Efecto PJT fuerte:  $|K_v| > K_0$ , de forma que  $K < 0$ . El acoplamiento vibrónico hace que el estado  $n$  tenga una curvatura negativa de forma que en  $Q_k = 0$  la energía tiene un punto de silla, el estado es inestable y se distorsiona la geometría hasta encontrar una estabilidad, mínimo de energía, para algún valor de la distorsión

$Q_k$  (ver figura 3.3 derecha). La distorsión puede ser en este caso “on-centre” u “off-centre”, dependiendo del modo  $Q$  que produce el acoplamiento.



**Figura 3.3:** Cambios en dos estados  $m$  y  $n$  de la fase madre (líneas discontinuas azules) separados por una energía  $\Delta$ , se acoplan a través de un modo  $Q_k$  para producir los estados de color rojo. **Izquierda:** Efecto PJT débil; distorsión “on centre”. Mantiene la simetría del sistema. **Derecha:** Efecto PJT fuerte; distorsión que baja la simetría de la fase madre, puede ser “on centre” u “off centre”, dependiendo del modo  $Q_k$

Además, hay que denotar que  $K_v$  depende de las diferencias de energía de los niveles así como de la constante de acoplamiento al cuadrado; por ello, si la constante de acoplamiento es grande el efecto PJT puede ser importante aunque los niveles  $n$  y  $m$  tengan una diferencia energética notable. Un ejemplo de esto ocurre en la molécula de  $NH_3$ , en la que la transición de una forma plana (grupo de simetría  $D_{3h}$ ) a una con simetría piramidal (grupo  $C_{3v}$ ) se debe al acoplamiento del estado fundamental con uno excitado situado a 13 eV.

A diferencia del efecto JT, en el efecto PJT no hay restricciones en la degeneración de los estados involucrados, ya que pueden o no ser degenerados. El efecto PJT además puede producir distorsiones “on centre” u “off centre” a diferencia del JT que sólo podía dar lugar a distorsiones tipo “on centre”. Por tanto, aunque el nombre de PJT parece indicar que se trata de un efecto muy parecido al JT, en realidad son dos efectos muy distintos.



En el análisis del material  $CuF_2$  se verá como su estructura experimental es el resultado de un acoplamiento PJT de un complejo  $CuF_6^{4-}$  tetragonal por un modo Q ortorrómbico y no un efecto JT de un complejo octaédrico por un modo de distorsión tetragonal.

Por contra, veremos que la estructura de  $AgF_2$  es el resultado de un efecto JT en un complejo  $AgF_6^{4-}$  trigonal y no de un complejo octaédrico, como se piensa habitualmente.

## Capítulo 4

# Métodos computacionales

### 4.1. Ecuación de Schrodinger

Las propiedades de gases, líquidos y sólidos vienen implicadas por las interacciones entre sus núcleos y electrones. En un sistema poliatómico con  $N$  electrones, estas interacciones vienen regidas por la conocida ecuación de Schrödinger, que tiene la forma general.

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (4.1)$$

siendo  $\vec{R}$  las posiciones de todos los núcleos y  $\vec{r}$  la de los electrones. En adelante, las expresiones de este capítulo se darán en unidades atómicas.

Si se resolviera de manera exacta la ecuación de Schrodinger para el átomo, molécula o sólido para la que se planteó, se obtendrían las funciones de onda y energías de los estados del sistema y a partir de ello, en principio sería posible conocer todas las propiedades de dicho sistema.

El hamiltoniano de la Ecuación 4.1 incluye las energías cinéticas de electrones y núcleos ( $T_e$  y  $T_n$ ) así como los potenciales de interacción entre electrones ( $V_{ee}$ ), entre el electron y el núcleo ( $V_{en}$ ) y entre los núcleos ( $V_{nn}$ ). La expresión de dicho hamiltoniano será

$$\begin{aligned}
 H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{en} = & \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\beta} - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i, j} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

ya que hay términos cruzados de interacción coulombiana  $(\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i)$ , la ecuación 4.2 no se puede resolver de forma exacta, así que se tendrán que realizar varias aproximaciones para su resolución, las cuales se detallarán a continuación.

## 4.2. Aproximaciones

### 4.2.1. Aproximación adiabática

Para la resolución de la ecuación anterior se realiza primero la aproximación de Born-Oppenheimer, al ser los núcleos mucho más masivos que los electrones, la velocidad de los primeros es muy inferior a la de los segundos, luego la función de onda total se puede aproximar como la multiplicación de una función de onda electrónica  $\Psi_e(\vec{r})$  y otra nuclear  $\Psi_n(\vec{R})$

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \cong \psi_e(\vec{r}) \psi_n(\vec{R}) \tag{4.3}$$

si se introduce esta función en la ecuación 4.2, se llega dos ecuaciones que se pueden resolver de forma sucesiva.

Primero se resuelve la ecuación electrónica con núcleos fijos [16]

$$[T_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{en}] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \tag{4.4}$$

el término  $V_{nn}$  es constante, luego se puede quitar de la ecuación para su resolución y más tarde añadirlo a la energía electrónica obtenida. Resolviendo la ecuación electrónica se obtienen las funciones de onda  $\psi_e(\vec{r})$  dependientes de  $\vec{r}$  de forma explícita y de forma paramétrica de las posiciones de los núcleos  $\vec{R}$ . Además se obtienen sus energías  $E_e(\vec{R})$  para cada estado electrónico, lo que se conoce como Adiabatic Potential Energy Surface (APES).

A continuación se resuelve la dinámica de los núcleos bajo el potencial creado por los electrones, que viene dada por:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\alpha}}^2 + E_e(\vec{R})\right] \psi_n(\vec{R}) = E(\vec{R}) \psi_n(\vec{R}) \quad (4.5)$$

### 4.2.2. Aproximación a un electron

En el hamiltoniano de la ecuación 4.2 aún está presente el término de interacción de tipo coulombiana entre los electrones,  $\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$  así que es imposible tener una resolución exacta si el sistema tiene más de un electrón.

La solución a este problema es la aproximación a un electrón, donde se plantea una función de onda aproximada suponiendo que los electrones son independientes entre sí, de forma que la función de onda multielectrónica es el producto de las funciones de onda de cada electrón (orbitales)  $\phi_i(\vec{r}_i)$ . En el método Hatree-Fock los electrones tienen que cumplir el principio de exclusión de Pauli, es decir, debe ser antisimétrica ante el intercambio de las posiciones de dos electrones; pudiéndose escribir de esta forma como un determinante de Slater

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} = |\phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \dots \phi(\vec{r}_n)| \quad (4.6)$$

si ahora se introduce dicho determinante en la ecuación 4.4, se puede obtener la energía del sistema.

$$E = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (4.7)$$

En el primer término  $h_i$  se corresponden con las energías a un electrón donde se encuentran la energía cinética y la interacción entre los núcleos entre núcleos y electrones.

$$h_i = \langle \phi_i(\vec{r}_1) | -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_1}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_1|} | \phi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (4.8)$$

El término  $J_{ij}$  se corresponde a las energías de repulsión culombianas entre dos densidades electrónicas diferentes

$$J_{ij} = \int \int |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4.9)$$

el último termino que aparece es el conocido termino de canje o intercambio,  $K_{ij}$  que viene de la antisimetrización de la función de onda, que nos indica las interacciones entre dos electrones situados en lugares diferentes y que están intercambiándose o en resonancia en sus respectivos orbitales

$$K_{ij} = \int \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \phi_j^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4.10)$$

a partir de la expresión de la energía y usando el método variacional se llega a un sistema de N ecuaciones. Pueden resolverse mediante un método autoconsistente (SCF), partiendo de un grupo de orbitales de prueba que al introducirlos en el sistema de ecuaciones anteriormente mencionado se obtendrán unos nuevos hasta conseguir una diferencia menor a la tolerancia que hayamos querido escoger como válida.

### 4.2.3. Aproximación LCAO

Los orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  se pueden expresar de forma aproximada mediante distintas expresiones analíticas. En este trabajo usaremos la llamada aproximación LCAO que consiste en escribir los orbitales como combinaciones lineales de una base elegida de orbitales atómicos  $\chi_k(\vec{r})$  según

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{k=1}^m c_{ki} \chi_k \quad (4.11)$$

Tras introducir estas combinaciones lineales en nuestras ecuaciones Hartree-Fock obtenemos las ecuaciones matriciales de Roothaan-Hartree-Fock

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (4.12)$$

### 4.3. Bases de funciones utilizadas para las funciones a un electrón

Se han utilizado diferentes tipos de bases a lo largo del trabajo, para poder describir los electrones de cada átomo que se encuentran en el sólido de estudio. Estas bases han sido:

- **Bases All-electron.-** En estas bases se consideran todos los electrones presentes en el átomo de estudio.
- **Pseudopotenciales.-** Se dividen los electrones entre átomos de valencia y de core, siendo sólo los primeros descritos de forma exhaustiva y los electrones de core se sustituyen por un potencial efectivo que tiene los mismos efectos aproximadamente que el potencial generado en realidad por esos electrones. Son más sencillas que las bases All-electron.

Se conocen como métodos post Hartree-Fock, a aquellos en los que se mejora la descripción de la función de onda mediante el uso de un gran número de determinantes de Slater. Sin embargo, estos métodos de cálculo son demasiado costosos aún en el caso de pequeñas moléculas por lo que son prácticamente inviables para el caso de sólidos. Afortunadamente en las últimas décadas se ha desarrollado enormemente otro tipo de métodos que, aunque comparten muchos aspectos con los métodos post Hartree-Fock, ponen el foco en la densidad electrónica, en vez de en la complicada función de onda. Estos métodos, que describiremos en el apartado siguiente, son lo que se han usado en este trabajo.

### 4.4. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) ponen el foco sobre la densidad electrónica, haciendo aproximaciones sobre el hamiltoniano (o más bien, la energía) del sistema. Así que lo relevante en este caso es dicha densidad  $\rho(\vec{r})$ ,

definida por

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}_2^3 d\vec{r}_3^3 \dots d\vec{r}_n^3 \quad (4.13)$$

Las ventajas de no utilizar la función de onda y sin embargo utilizar la densidad electrónica son las siguientes:

- Se trata de un observable, así que puede ser comparada con datos experimentales.
- Contiene toda la información del sistema, exactamente igual que la función de onda electrónica.
- Al tratarse de una función real, depende únicamente de tres coordenadas y es independiente de cuántos electrones tenga el sistema.

La energía total de un sistema de N electrones sometidos a un potencial externo (de los núcleos)  $v(\vec{r})$  es

$$E = \langle T \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \langle V_{en} \rangle + V_{nn} = \langle T \rangle + J + \langle V_X \rangle + E_c + \langle V_{en} \rangle + V_{nn} \quad (4.14)$$

siendo J la energía de repulsión coulombiana entre los electrones,  $\langle V \rangle$  el término de intercambio,  $E_c$  la energía de correlación; energía que le falta a un cálculo Hartree-Fock para que este sea exacto.

En el paso siguiente se trata de obtener los potenciales de la ecuación anterior. Existen potenciales exactos, como  $J[\rho(\vec{r})]$  y otros desconocidos como  $\langle V_X \rangle + E_c$ . Estos potenciales desconocidos representan una pequeña parte de la energía total, del orden del 1 %. La energía cinética suponía un problema ya que ésta supone cerca del 50 % de la energía total y los funcionales usados eran poco precisos. Por ello se buscaron diferentes métodos y aproximaciones para solventar este problema.

#### 4.4.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

**Primer Teorema de Hohenberg y Kohn.** " Para cualquier sistema electrónico sometido a una potencial externo  $v(\vec{r})$  , dicho potencial es determinado unívocamente, salvo constante aditiva por la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$

Como consecuencia del primer teorema, la densidad determina absolutamente todas las propiedades del estado fundamental  $E_0 = E_0[\rho_0(\vec{r})]$ .

Este funcional puede reescribirse como

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (4.15)$$

donde  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  es un funcional universal, válido para cualquier sistema ya que no depende del potencial nuclear  $v(\vec{r})$

**Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn.** "*La densidad electrónica exacta minimiza el funcional  $E[\rho_0]$* ". Es decir

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (4.16)$$

esta condición permite encontrar la densidad electrónica siempre que se conozca el funcional universal de la densidad. El problema es que dicho funcional es en buena parte desconocido, particularmente la energía cinética que representa alrededor del 50 % de la energía total, como se dijo previamente.

Todos los intentos realizados desde los inicios de la DFT hasta la actualidad para encontrar un funcional  $T[\rho]$  lo suficientemente preciso han fracasado, de manera que la DFT no sería una teoría práctica sin el avance fundamental que supuso el método de Kohn y Sham que se describe a continuación.

#### 4.4.2. Método de Kohn y Sham

En 1964 Kohn y Sham desarrollaron un procedimiento para poder aplicar la teoría DFT de manera práctica, eficiente y rápida. Consideremos un sistema de N electrones no interaccionantes que están sometidos a un potencial externo de igual densidad que la densidad electrónica exacta del sistema. Este sistema efectivo S responde a un sistema de ecuaciones a un electrón similar al de Hartree pero sin tener el término coulombiano

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r})]\phi_i^S(\vec{r}) = \epsilon_i^S \phi_i^S(\vec{r}) \quad (4.17)$$



Kohn y Sham mostraron que la energía del sistema efectivo  $S$  no es muy diferente a la del sistema real y que este responde de forma exacta a un sistema de ecuaciones a un electrón muy similares a las de  $S$ , conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham, de la forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r})\right]\phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i^{KS}\phi_i^s(\vec{r}) \quad (4.18)$$

donde  $v_{ef}(\vec{r})$  es el potencial efectivo

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_j| - \vec{r}_i} d^3\vec{r}_j + v_{xc}[\rho] \quad (4.19)$$

aquí  $v_{xc}[\rho]$  es el potencial correspondiente a la energía de intercambio y correlación, definida por

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee} - J[\rho] \quad (4.20)$$

aunque estas ecuaciones son exactas, el problema es que el potencial efectivo de intercambio y correlación no se conoce de forma exacta, de manera que hay que hacer aproximaciones sobre dicho término.

La aproximación de nivel más bajo es la llamada Local Density Approximation (LDA), donde se considera el mismo potencial que en el gas de electrones libres de densidad constante.

Sorprendentemente, los resultados que se consiguen con esa aproximación son razonablemente buenos para muchas propiedades. No obstante, se han desarrollado mejores aproximaciones como la Generalized Gradient Approximation (GGA), donde se usan funcionales semilocales que dependen del gradiente de la densidad. Los cálculos con estos funcionales son típicamente un orden de magnitud más costosos que con los funcionales LDA, aunque los resultados apenas mejoran en ciertas propiedades. En este trabajo se usan sólo funcionales de un nivel superior, los llamados funcionales híbridos, que mezclan el intercambio exacto (Hartree-Fock) con el intercambio de algún funcional tipo GGA. La cantidad de mezcla varía de unos funcionales a otros y suele ajustarse a partir de los resultados obtenidos para alguna tabla de sistemas moleculares y/o sólidos.

Para este trabajo se han utilizado los funcionales híbridos PW1PW y B1WC. El primero tienen un canje HF del 20 % y el segundo de un 16 %. Para la realización de este trabajo principalmente se hicieron cálculos con el funcional PW1PW ya que los resultados obtenidos con ambos funcionales eran similares.

### 4.5. Programas utilizados

Todos los cálculos se han desarrollado en TEJO, una red de computadores del grupo de física teórica de la materia condensada. Los cálculos se hacían desde el ordenador personal en el que se instaló el software MobaXterm que simula un ambiente Linux en un PC, necesario para poderse conectar a TEJO.

Se han usado dos códigos de cálculos de primeros principios:

- Crystal 17: Programa que computa la estructura electrónica de sistemas periódicos usando cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad resolviendo el sistema de ecuaciones de Kohn-Sham. Se ha utilizado para varios cálculos en el desarrollo de este trabajo, como la optimización de la geometría de sólidos.
- Amsterdam Density Functional (ADF): es un programa de cálculos de primeros principios en sistemas moleculares también basado en la DFT de Kohn-Sham. Se ha usado para realizar cálculos en el complejo  $AgF_6^{4-}$  tanto aislados como añadiendo al complejo el potencial electrostático generado por el resto de iones del cristal. [17]

Además se han usado otros programas:

- Ewald: programa que permite calcular la energía de interacción entre un electrón situado en un punto del interior de un complejo y el potencial electrostático creado por los demás iones del material.
- Vesta: Sistema de visualización 3D que ha permitido hacer diversas medidas como las distancias entre átomos. [18]
- Crysplot: programa online de visualización de resultados obtenidos con Crystal 17.
- Matlab: programa de análisis de datos y representación gráfica.

## Capítulo 5

# Resultados previos en $CuF_2$

Recientemente en un trabajo realizado por J. A. Aramburu y M. Moreno [6] se ha probado mediante cálculos de primeros principios, razonamientos teóricos y comparando con datos experimentales de  $CuF_2$ , que este no tiene su origen estructural en un efecto JT, contraviniendo a muchos autores que no tratan la distorsión JT con el rigor que precisa.

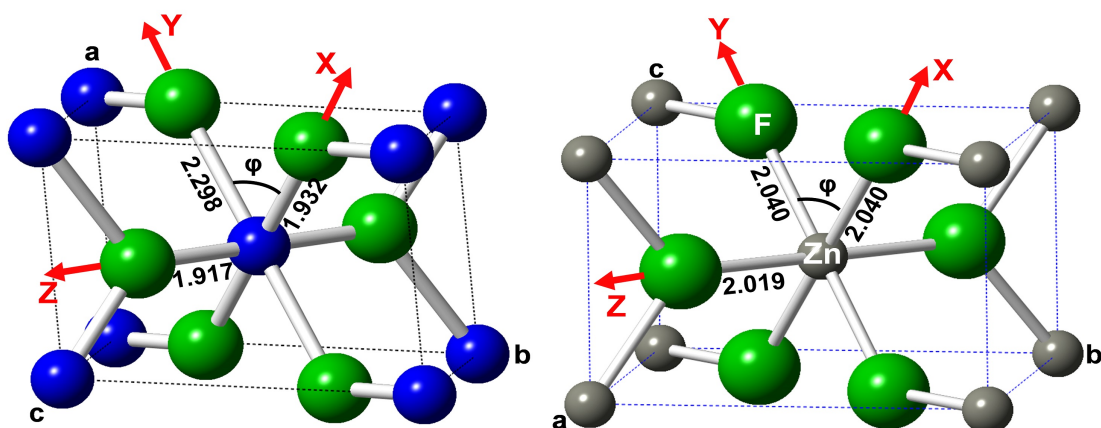
A continuación se hará un breve resumen de sus resultados en este material.

### 5.1. Fase madre tipo rutilo

Primero se sustituyeron los iones de  $Cu^{2+}$  por iones  $Zn^{2+}$ , ya que tienen prácticamente el mismo radio iónico, pero el zinc tiene la capa d completa. Haciendo un cálculo DFT para optimizar la estructura de  $ZnF_2$ , obteniendo como resultado de dicha optimización un grupo espacial tetragonal  $I4_2/mnm$ , que es de tipo rutilo. Se aprecia que los complejos  $ZnF_6^{4-}$  están comprimidos. Se tienen dos distancias del metal al ligando, siendo estas  $R_{aX} = 2,019 \text{ \AA}$  y  $R_{eq} = 2,040 \text{ \AA}$ .

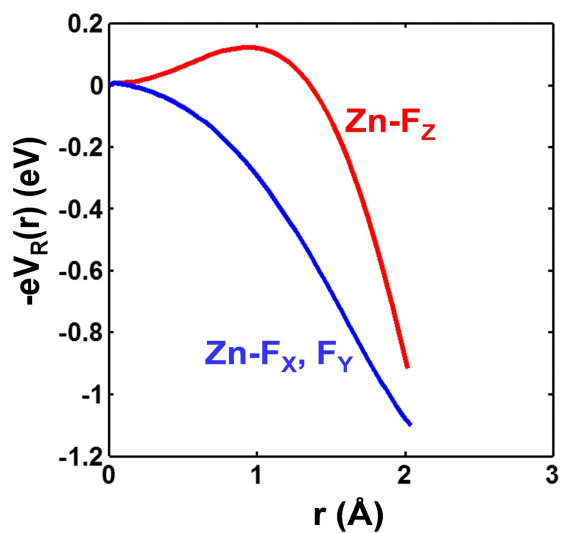
Al ser éste un sistema en el que el ión  $Zn^{2+}$  es de capa cerrada, no puede darse ningún efecto tipo Jahn-Teller, ya que partimos de un estado sin degeneración espacial. Así que la compresión del complejo se debe a la propia anisotropía del rutilo. La configuración electrónica de esta fase madre es  $b_{2g}^2 e_g^4 b_{1g}^2 a_{1g}^2$  con una separación entre orbitales  $b_{1g}$  y  $a_{1g}$  de 0.3 eV; con fundamental  $^1A_{1g}$  de capa cerrada.

La anisotropía de los complejos  $ZnF_6^{4-}$  se puede ver también a través de un cálculo



**Figura 5.1:** Izquierda : Celda monoclinica del  $\text{CuF}_2$  Derecha : Estructura tipo rutilo del  $\text{ZnF}_2$  [6]

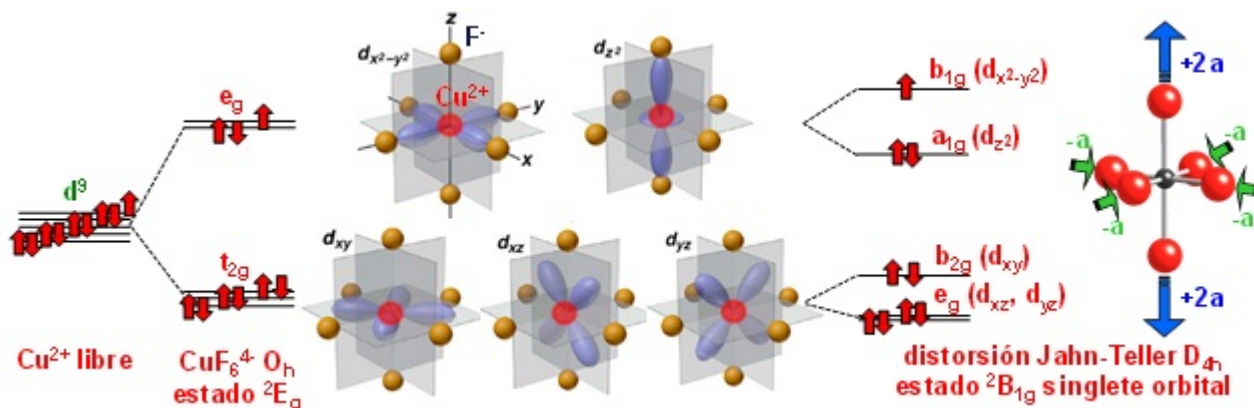
del potencial de los iones del sólido sobre un electrón del complejo, cálculo hecho con el programa Ewald. Se ve que a lo largo de las direcciones ecuatoriales X e Y la energía permanece constante y sin embargo en el eje Z es distinta, tal y como se debe esperar de un complejo tetragonal



**Figura 5.2:** Energía potencial en cada dirección local sobre un electrón de un complejo  $\text{ZnF}_6^{4-}$  debido a todos los iones externos [7]

## 5.2. Efecto Jahn-Teller en complejos octaédricos

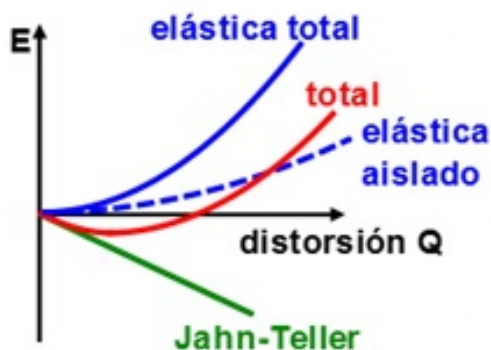
En primer lugar, veremos cómo será un efecto JT en un complejo  $\text{CuF}_6^{4-}$ , cuya simetría inicial es octaédrica. Se puede ver en la figura 5.3 el esquema de sus orbitales moleculares d del cobre, se puede apreciar que el estado fundamental,  ${}^2E_g$  tiene degeneración espacial 2. Sufre una ruptura de simetría que le lleva a una distorsión espontánea por la componente  $Q_\theta$  del modo  $e_g$  que da lugar a un complejo tetragonal alargado, teniendo un levantamiento parcial de la degeneración de los niveles, siendo el nuevo estado fundamental el  ${}^2B_{1g}$  que es un singlete orbital.



**Figura 5.3:** Desdoblamiento de niveles del  $\text{Cu}^{2+}$ , izquierda libre, medio grupo  $O_h$  y derecha JT

El efecto Jahn-Teller puede dar tanto una geometría alargada como una comprimida, pero al ser anarmónicos los enlaces habitualmente la geometría del estado comprimido es algo mayor que la del estado alargado. La diferencia de éstas energías se denomina barrera B, que es del orden de 0.01 eV, siendo este valor de suma importancia ya que cualquier perturbación que del sistema cuya energía sea mayor a B, implica que el efecto Jahn-Teller no puede ser el causante de dicha perturbación.

La inestabilidad creada por el efecto Jahn-Teller se puede entender de la siguiente manera. Al desdoblarse los niveles del sistema de capa abierta, produce una disminución de la energía de forma lineal; pero hay que tener en cuenta la energía elástica de los enlaces del complejo, o si queremos ser más precisos, de todos los enlaces. Al sumar las dos energías, se ve que la energía neta del efecto tiene un mínimo en el cual queda



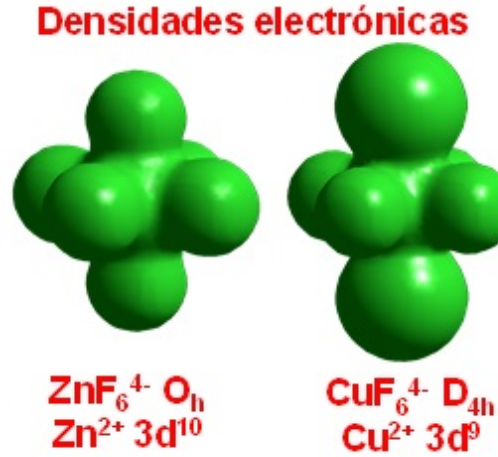
**Figura 5.4:** Verde: disminución lineal de la energía. Azul punteado: energía potencial elástica de los enlaces del complejo. Azul: energía potencial elástica incluyendo los vecinos del complejo. Rojo: Energía total del efecto

congelada de vibración  $Q_{\ominus}$

También se puede analizar en función de la fuerza que ejerce la densidad electrónica sobre los ligandos  $F^-$  del complejo. Si se considera el complejo de capa d completa,  $\text{ZnF}_6^{4-}$  al tener la capa d completa los orbitales  $a_{1g}$  y  $b_{1g}$  están igualmente poblados, luego ejercen la misma fuerza sobre los ligandos ecuatoriales y axiales, así que no hay un efecto Jahn-Teller. Si ahora se cambia el ión  $\text{Zn}^{2+}$  por un catión de  $\text{Cu}^{2+}$  habrá dos electrones en  $a_{1g}$  y sólo 1 electrón en  $b_{1g}$ , la densidad electrónica empuja a los ligandos axiales, alargando el complejo en esa dirección y encoge los ligandos ecuatoriales. Para poderse aplicar el teorema de Jahn-Teller en el complejo  $\text{CuF}_6^{4-}$ , éste deberá ser octaédrico y su estado fundamental tiene que tener una degeneración espacial 2, ya que esto garantiza la inestabilidad del estado y por ende, la distorsión espontánea de los complejos y de toda la estructura cristalina.

### 5.3. Distorsiones de la fase madre

En la situación en la que los átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  se han sustituido por  $\text{Zn}^{2+}$  no se presencia ningún efecto Jahn-Teller, ya que no partimos de una situación con degeneración



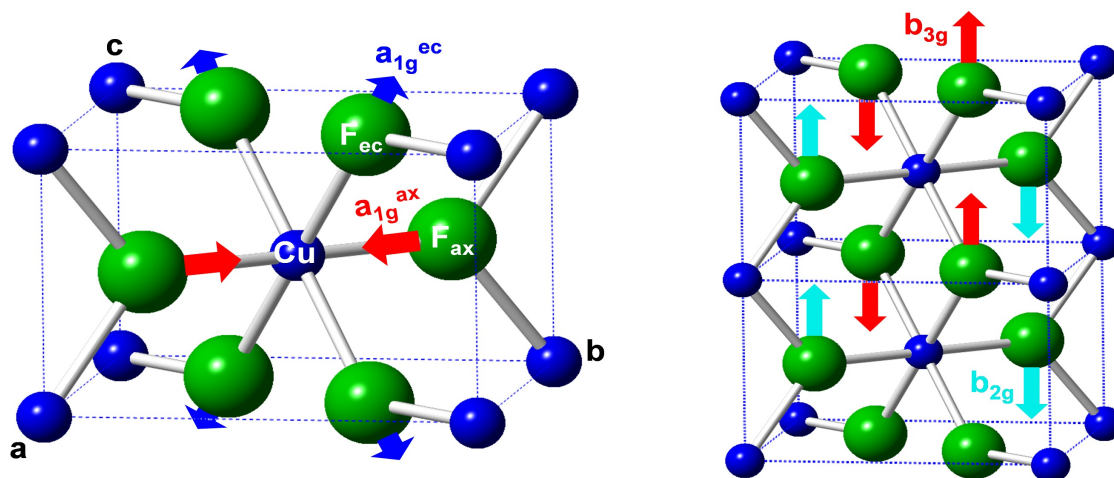
**Figura 5.5:** Distorsión de las densidades electrónicas izquierda : No JT derecha : JT

espacial, luego la compresión de los complejos  $ZnF_6^{4-}$  se debe a la anisotropía de la propia estructura. Si sobre esta estructura tipo rutilo se sustituyen los iones  $Zn^{2+}$  por iones  $Cu^{2+}$ , se obtienen complejos  $CuF_6^{4-}$  con geometría tetragonal ligeramente comprimida. Un cálculo ADF de un complejo  $CuF_6^{4-}$  en la geometría optimizada para la fase madre y con configuración  $a_{1g}^{1.5} b_{1g}^{1.5}$ , de forma que no se favorece ninguno de los orbitales, indica que la sustitución del ión  $Zn^{2+}$  por el ión  $Cu^{2+}$  hace que el gap entre los niveles  $a_{1g}$  y  $b_{1g}$  crezca desde los 0.3 eV a los 0.45 eV.

Optimizando la geometría de  $CuF_2$  en el grupo espacial tetragonal  $P4_2/mnm$  de la fase madre se encuentra que los complejos  $CuF_6^{4-}$  son inestables debido al acoplamiento de dos modos tetragonales totalmente simétricos, el modo  $a_{1g}^{ax}$  que involucra a los ligandos de  $F^-$  del eje Z y el modo  $a_{1g}^{ec}$  que modifica las posiciones de los 4 átomos del plano XY, alargando por las distancias ecuatoriales de 2.040 Å a 2.090 Å y disminuyendo las distancias axiales de 2.019 Å a 1.888 Å. Además la configuración electrónica de cada complejo  $CuF_6^{4-}$  es  $b_{2g}^2 e_g^4 b_{1g}^2 a_{1g}^2$  con una separación entre orbitales  $b_{1g}$  y  $a_{1g}$  de 0.45 eV; cuyo estado fundamental es  $^1A_{1g}$  singlete orbital.

Los complejos  $CuF_6^{4-}$  con geometría tetragonal comprimida son inestables con dos modos degenerados de distorsión ortorrómbica,  $b_{2g}$  y  $b_{3g}$ , que tras hacer un cálculo DFT de modos vibracionales de frecuencias se encuentran dichos modos, que son inestables, que

tienen frecuencias imaginarias de  $85.5i \text{ cm}^{-1}$  teniendo una constante de fuerza negativa ya que  $K = \mu\omega^2$ . Al ser esta constante de fuerza negativa produce un acoplamiento PJT fuerte entre el estado fundamental y el estado  $^1B_{1g}$  lo que hace que los enlaces Cu-F en el eje local Y se alarguen y se encojan según el eje X, lo que nos lleva a una estructura monoclínica  $P2_1/n$ . En conclusión, los cálculos de primeros principios llevados a cabo por



**Figura 5.6:** Izquierda : Modos tetragonales totalmente simétricos en  $\text{CuF}_2$  Derecha : Modos degenerados de distorsión ortorrómbica en  $\text{CuF}_2$  [6]

Aramburu y Moreno mostraron que, en contra de lo que se pensaba anteriormente, la estructura monoclínica experimental de  $\text{CuF}_2$  no es debida a una inestabilidad JT, sino el resultado de dos modos de vibración simétricos con un acoplamiento PJT con dos modos ortorrómbicos.



## Capítulo 6

# Resultados en $AgF_2$

En este capítulo muestran los resultados obtenidos mediante cálculos de primeros principios sobre la estructura de  $AgF_2$ . Así mismo se detallará por qué la distorsión en la estructura de este sólido se debe a un efecto Jahn-Teller a diferencia de lo que ocurre en  $CuF_2$  que se ha mostrado en el capítulo anterior.

### 6.1. Optimización de la geometría de $AgF_2$

En primer lugar, se usó el programa Crystal para realizar optimizaciones de la geometría de  $AgF_2$ , partiendo de la geometría experimental y manteniendo fijo el grupo espacial experimental (ortorrómbico  $Pbca$ ) para ver el efecto de diversas bases de funciones atómicas, funcionales de intercambio-correlación y distribuciones de puntos  $k$  en la primera zona de Brillouin. La geometría de equilibrio obtenida en estos cálculos se comparaba con la experimental. En cuanto a la distribución de puntos  $k$ , se vió que considerando una distribución de puntos tipo Monkhorst-Pack  $4 \times 4 \times 4$  era suficiente, ya que aumentando el número de puntos no mejoraba los resultados. En la tabla 6.1 se muestra un resumen de los resultados más significativos de las optimizaciones usando dos bases distintas para Ag. Todas las bases utilizadas son de alta calidad triple zeta para la valencia con funciones de polarización. Se han utilizado dos funcionales de intercambio-correlación híbridos, P1W1P (con un 20 % de intercambio exacto) y B1WC (con un 16 % de intercambio exacto), que son muy usados en cálculos de materiales con elementos de

transición, generalmente con buenos resultados.

Como puede verse en la tabla 6.1 , los resultados de geometría en todas las simulaciones concuerdan con los valores experimentales con alta precisión, siendo muy pequeñas las diferencias entre los diferentes cálculos.

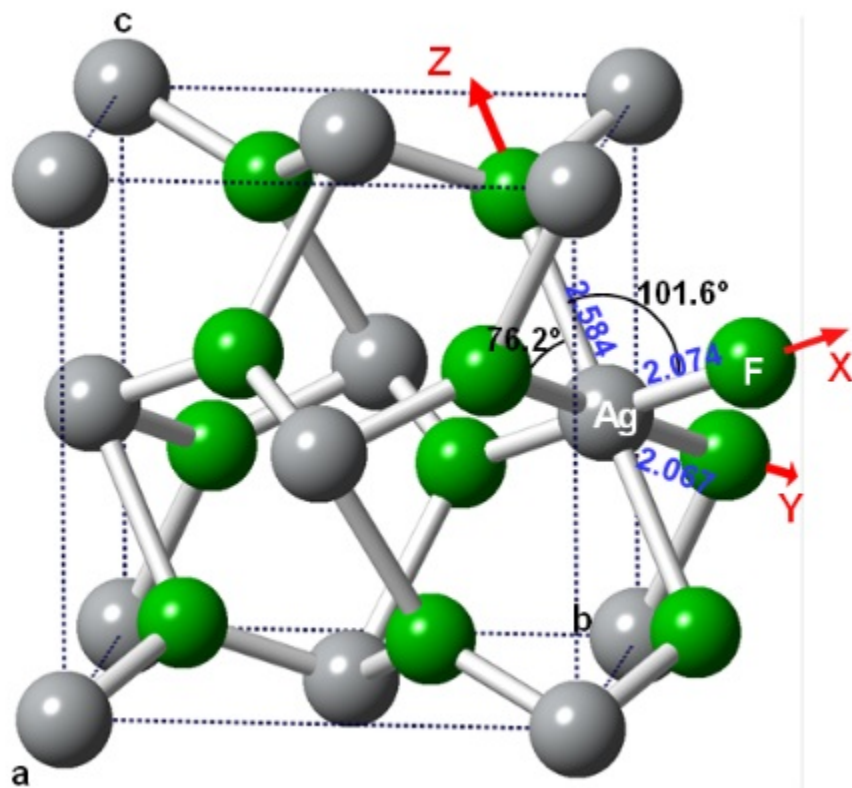
Las últimas dos filas de la tabla 6.1 muestran que la diferencia en las geometrías a las fases FM y AFM (experimental) son pequeñas y la de la fase AFM es sólo 19 meV inferior a la de la fase FM, lo que está de acuerdo con que la fase AFM es la que se encuentra experimentalmente. Esta pequeña diferencia de energías muestra la importancia de trabajar con cálculos DFT de alta precisión si se desea capturar la fase magnética correcta del material.

Fase	Funcional	Bases Ag, F	a	b	c	$R_X$	$R_Y$	$R_Z$
<b>Exper.</b>			5,073	5,529	5,813	2,074	2,067	2,588
FM	PW1PW	Ag Peintinger 2013 , F POB 2012	5,075	5,526	5,914	2,097	2,090	2,574
FM	B1WC	Ag POB 2018, F POB 2012	5,077	5,477	5,882	2,092	2,084	2,533
FM	PW1PW	Ag Peintinger 2013, F POB 2012	5,073	5,527	5,915	2,097	2,091	2,573
AFM	PW1PW	Ag Peintinger 2013 , F POB 2012	5,075	5,528	5,923	2,098	2,091	2,573

**Tabla 6.1:** Resultados de las optimizaciones de geometría realizadas en  $AgF_2$  usando una simetría  $Pbca$ , comparados con la geometría experimental (primera fila).  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de malla y  $R_X$ ,  $R_Y$  y  $R_Z$  las distancias metal-ligando. Todos los valores se dan en Angstroms. La energía de la fase AFM es 19 meV inferior a la de la fase FM

## 6.2. Obtención de la fase madre de $AgF_2$

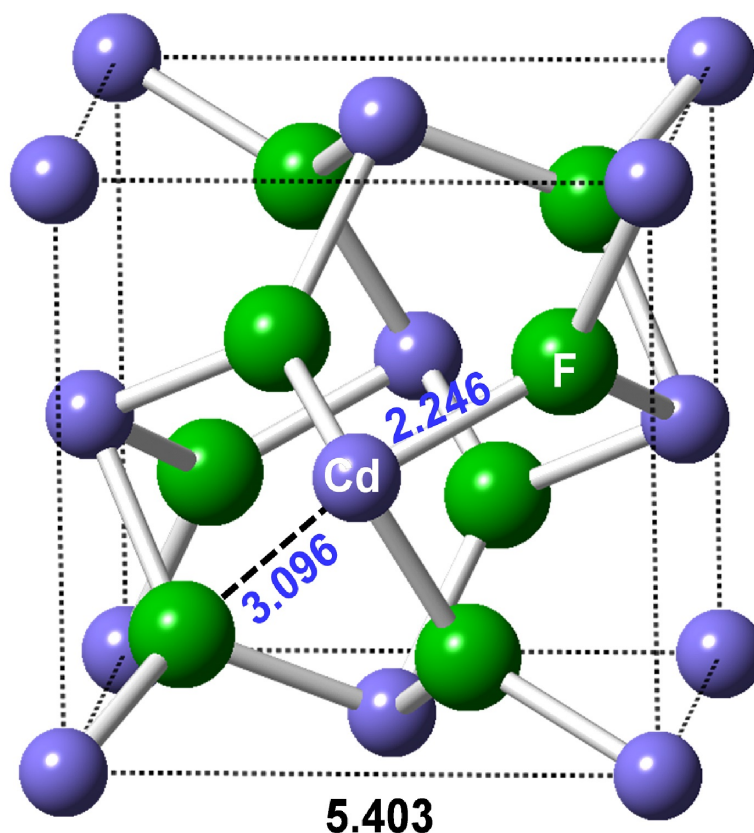
Para la obtención de la fase madre de alta simetría del  $AgF_2$  lo que se hizo fue sustituir los iones  $Ag^{2+}$  por iones  $Cd^{2+}$ , que es el ión de capa cerrada  $d^{10}$  con radio iónico más cercano al de  $Ag^{2+}$ . Se realizó una optimización de geometría dentro del grupo  $Pbca$  encontrando una estructura final cúbica con  $a = b = c = 5.427 \text{ \AA}$  (Tabla 6.2 y figura 6.2), con complejos octaédricos  $CdF_6^{4-}$  con  $R=2.247 \text{ \AA}(6x)$  y ángulos F-Cd-F de  $100.6^\circ$  y  $79.4^\circ$ . Estos



**Figura 6.1:** Estructura experimental cristalina del  $AgF_2$  del grupo ortorrómbico  $Pbca$  [4]

ángulos diferentes de  $90^\circ$  indican claramente que los complejos  $CdF_6^{4-}$  no son octaedros. Un análisis detallado de dichos complejos muestra que su simetría es trigonal, con un eje de orden 3 que pasa por el baricentro de los dos triángulos equiláteros formados por los 6 ligandos F, que tienen lados con distancia F-F de  $3.454 \text{ \AA}$ .

Un análisis detallado de la estructura de la fase madre muestra que pertenezca al grupo espacial cúbico  $Pa-3$ . Aunque esta fase de  $CdF_2$  no se ha hallado experimentalmente (un trabajo reportó esta fase a alta presión [19], no se ha confirmado por ningún otro trabajo), hemos verificado que es estable. Para ello hemos realizado una optimización de esta estructura eliminando cualquier restricción de simetría (es decir, trabajando en el grupo  $P1$  trigonal), encontrando exactamente los mismos resultados que cuando se optimizó restringiendo la simetría al grupo  $Pbca$ . Por tanto, la fase madre  $CdF_2$   $Pa-3$  es estable, aunque tiene que haber una barrera de energía entre las fases encontradas experimentalmente en  $CdF_2$  y esta fase  $Pa-3$ . Las fases encontradas experimentalmente



**Figura 6.2:** Estructura cristalina del compuesto  $CdF_2$ , grupo cúbico  $Pa-3$

para  $CdF_2$  bajo presión son las siguientes [20] [21] [22] :

- Fase estable entre 0 y 6 GPa tipo fluorita ( $CaF_2$ ) cúbica  $Fm-3m$ , donde los complejos son  $CdF_8^{6-}$  con simetría cubal.
- Fase entre 6 y 87 GPa tipo cotunnita ( $PbCl_2$ ) ortorrómbica  $Pnma$ , con complejos  $CdF_9^{7-}$  con distancias  $R = 2.167 \text{ \AA}$ , 2.219 (2x), 2.241, 2.296, 2.321 (2x), 2.551 (2x).
- Fase entre 87 y 100 GPa (límite medido) tipo anti- $Ni_2In$  hexagonal  $P6_3/mmc$ .

Es interesante relacionar la fase experimental de  $CdF_2$  en condiciones normales cúbica  $Fm-3m$  con la fase madre cubica  $Pa-3$ . En la primera cada Cd está rodeado por 8 F a distancia 2.335 Å y para pasar a la segunda (aplicando presiones) deben romperse

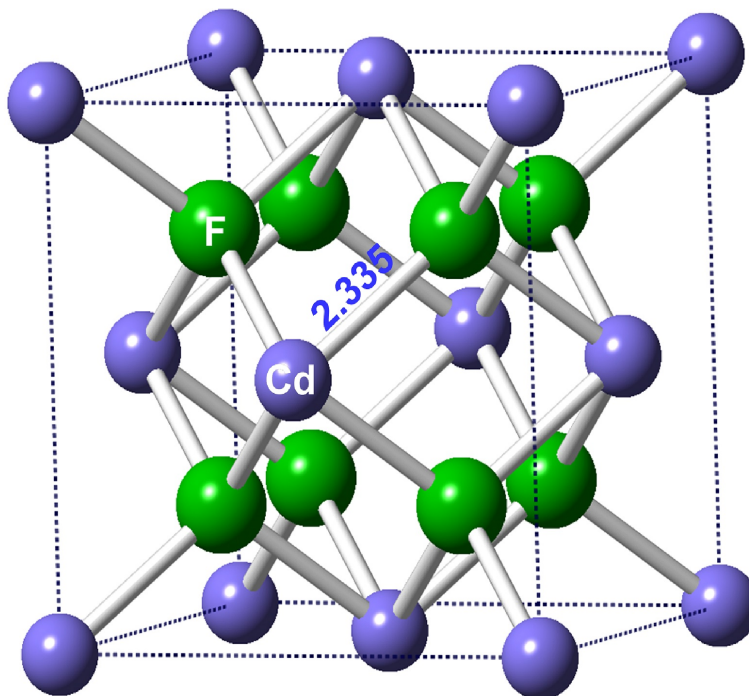
dos enlaces Cd-F hasta una distancia de 3.096 Å, quedando complejos  $CdF_6^{4-}$  (que no son octaedros sino trigonales, como se indicó anteriormente) con  $R(Cd-F) = 2.246$  Å, es decir, se han reforzado 6 enlaces aunque se han perdido dos. Hay que notar que la fase cúbica Pa-3 se ha observado experimentalmente en otros compuestos, como  $CdPdF_4$ , un compuesto donde los iones  $Cd^{2+}$  y  $Pd^{2+}$  están distribuidos aleatoriamente al 50 % en los mismos sitios cristalinos, así como en la llamada fase nu de  $AgF_2$  estable a alta presión [23] [24]

Para la demostración de que teóricamente la estructura madre es estable, lo que se ha hecho ha sido que partiendo de dicha estructura se optimiza sin ninguna limitación a su simetría. Se obtiene la estructura no se modifica en ningún caso, luego la energía de dicha estructura se tiene que corresponder a un mínimo local, que está separado del mínimo de potencial por una barrera de potencial. Si se parte de una fase experimental cuyo grupo espacial es el Fm-3m, se puede ver que cada ión de  $Cd^{2+}$  está coordinado con 8  $F^-$  con unas distancias  $R = 2.335$  Å. Para cambiar a la fase Pa-3, lo que hace la red es aumentar la distancia con dos de los F reforzando el enlace con los demás, ahora el índice de coordinación de cada átomo de Cd es de 6 formando estos 6 F dos triángulos equiláteros cuyos lados son 3.454 Å. Estos datos se ven contrastados con la tabla 6.2, en la que se muestran las simulaciones hechas con  $CdF_2$  en las que en ambos casos se obtienen grupos cúbicos, además resaltar que el tiempo de computación en el caso de la optimización desde Pbca es mucho menos que en el caso de partir de la estructura experimental.

Grupo espacial	Funcional	a	b	c	R
Pbca	PW1PW	5,394	5,394	5,394	2,247
Fm3m	PW1PW	5,497	5,497	5,497	2,335

**Tabla 6.2:** Resultados de las optimizaciones de geometría realizadas en  $CdF_2$  usando una simetría Pbca y Fm3m siendo a, b y c los parámetros de malla y R la distancia media metal-ligando . Todos los valores se dan en Angstroms.

Como puede verse en la tabla 6.2 , los resultados de geometría en la simulación del



**Figura 6.3:** Estructura cristalina experimental de  $CdF_2$ , grupo cúbico  $Fm-3m$

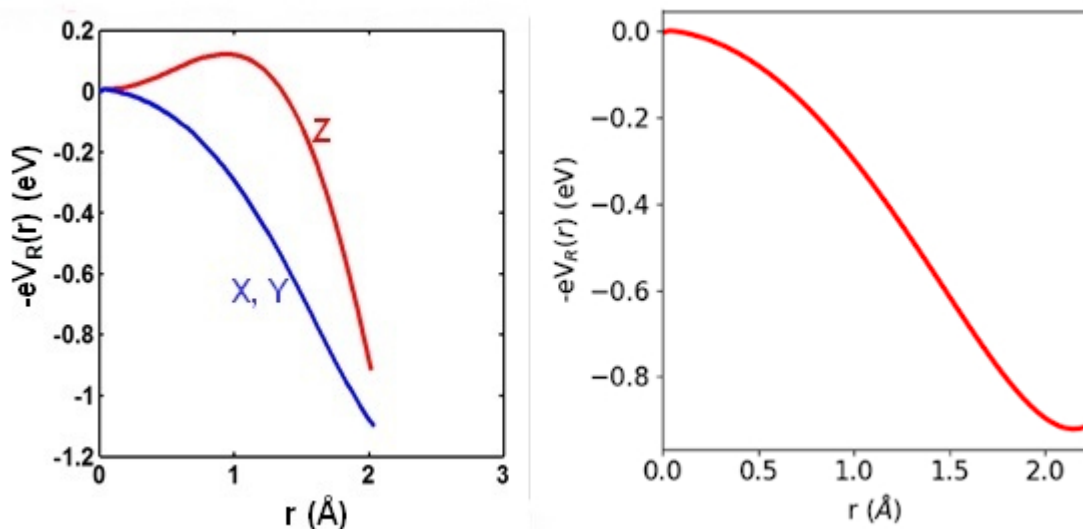
grupo  $Fm3m$  concuerda con los valores experimentales ( $R_{exp} = 2,335 \text{ \AA}$ ). La primera fila se corresponde con la optimización de geometría del  $CdF_2$  en el grupo  $Pbca$  para la obtención de la fase madre de alta simetría.

### 6.3. Potenciales cristalinos en la fase madre

Con el fin de ver las diferencias entre las fases madre de  $AgF_2$  (cúbica  $Pa-3$ ) y  $CuF_2$  (tetragonal  $I4_2/mnm$ ) hemos calculado en dichas fases, con el programa Ewald, la energía de interacción entre el potencial electrostático que crea el resto de los iones fuera de un complejo y un electrón en el interior del complejo. Los resultados se muestran en la figura 6.4 , donde puede verse que son bien distintos. Este resultado muestra de forma muy visual las importantes diferencias entre las dos fases madre, la cúbica  $Pa-3$  de  $AgF_2$  y la

tetragonal  $I4_2/mnm$  de  $CuF_2$ , de forma que las distorsiones por acoplamiento vibrónico también cabe esperar que sean distintas. .

A la izquierda de la figura 6.4 , se ve como la energía potencial en el  $CuF_2$  es igual en las direcciones X e Y locales del complejo pero es diferente en la dirección local Z. Sin embargo, en el caso del  $AgF_2$  se puede ver como en las tres direcciones la energía es similar, ya que provienen de una fase madre con simetría trigonal.



**Figura 6.4:** Energía de interacción entre el potencial electrostático  $V_R(r)$  que crea el resto de los iones fuera de un complejo y un electrón en el interior del complejo en el caso de las fases madre cubica Pa-3 de  $AgF_2$  (derecha) y la tetragonal  $I4_2/mnm$  de  $CuF_2$  (izquierda), representadas a lo largo de las direcciones X, Y, Z locales de los complejos. Notar que en  $AgF_2$  las 3 curvas son idénticas debido a que los complejos  $CdF_6^{4-}$  tienen simetría trigonal.

#### 6.4. Cálculos moleculares en el complejo $AgF_6^{4-}$

Primero hemos considerado un sólo complejo  $AgF_6^{4-}$  con la geometría optimizada en la fase madre  $CdF_2$  Pa-3. Con el programa molecular de primeros principios ADF hemos llevado a cabo cálculos a geometría fija de dicho complejo, considerando una configuración media  $(x^2 - y^2)^{1,5} (z^2)^{1,5}$ . El objetivo de estos cálculos era verificar que la

simetría de los complejos  $AgF_6^{4-}$  de la fase madre es trigonal, a través de sus orbitales moleculares. En estos cálculos se usaron bases de alta calidad de tipo triple zeta con polarización y el funcional de intercambio y correlación híbrido B3LYP (con un 25 % de intercambio exacto), que es al más usado en cálculos moleculares. Se realizaron dos cálculos: primero con el complejo aislado o in vacuo y después sumando el potencial  $V_R(r)$  que ejerce el resto de los iones del cristal sobre el complejo. Los resultados de los dos cálculos se muestran en la tabla 6.3. Hay que notar que en esos cálculos se orientaron los complejos de forma que más o menos los ligandos F quedasen sobre los ejes locales X, Y, Z del complejo, aunque no es posible un alineamiento perfecto ya que el complejo no es octaédrico sino trigonal. Puede observarse en la tabla 6.3 que los dos cálculos dan resultados muy similares para los 5 orbitales d de Ag, salvo un corrimiento casi constante de los 5 niveles por efecto del potencial  $V_R(r)$ , lo que muestra que, en este sistema, el efecto de dicho potencial sobre el complejo es muy pequeño. Es importante notar que, aunque el complejo no es octaédrico, los orbitales se parecen bastante a los de un complejo octaédrico, aunque hay mezclas de diferentes funciones d debido a que el complejo no es octaédrico sino trigonal. Puede observarse en la tabla 6.3 que los 5 niveles d se desdoblan en dos dobletes y un singlete, con una configuración que vamos a escribir aproximadamente como  $(xy)^2(yz, xz)^4(z^2, x^2 - y^2)^3$ . Este desdoblamiento coincide con el que puede verse en la tabla de caracteres del grupo puntual trigonal  $C_3$ , aunque en dicha tabla se toma como eje z el eje  $C_3$  por lo que los nombres de los orbitales d son diferentes.

## 6.5. Distorsión de la fase madre: Efecto Jahn-Teller trigonal

Profundizando en la distorsión que sufre nuestro complejo, se ha analizado a su vez las diferencias entre las distancias que se tienen en el plano XY, para ello se han hecho algunas optimizaciones con una supercelda 2x2x2 en la cual, partiendo de  $CdF_2$  con simetría Pbca, se sustituye un  $Cd^{2+}$  por un  $Ag^{2+}$  y se mantienen fijos los parámetros de malla, se optimiza en Pbca para que el ión de plata pueda sufrir un efecto Jahn-Teller y tras una lenta convergencia se vió una pequeña ortorrombicidad de los complejos resultantes, siendo  $R_X = 2,134 \text{ \AA}$ ,  $R_Y = 2,128 \text{ \AA}$  y  $R_Z = 2,445 \text{ \AA}$ , valores cercanos a los



Orbital	Ocup	In vacuo	
		caracter	$\epsilon$ (eV)
29a	1.5	50 % $(x^2 - y^2) + 3 \% z^2 + 2 \% xy$	12.788
28a	1.5	53 % $z^2 + 2 \% (x^2 - y^2) + 1 \% yz + 1 \% xy$	12.788
27a	2	38 % $xz + 16 \% yz + 5 \% (x^2 - y^2) + 2 \% xy$	10.894
26a	2	29 % $xy + 26 \% yz + 6 \% xz$	10.894
25a	2	28 % $xy + 15 \% yz + 14 \% xz + 2 \% z^2$	10.832

Orbital	Ocup	+ potencial	
		caracter	$\epsilon$ (eV)
29a	1.5	56 % $(x^2 - y^2) + 3 \% xz + 3 \% z^2 + 2 \% xy$	-6.540
28a	1.5	58 % $z^2 + 3 \% (x^2 - y^2) + 1 \% yz$	-6.540
27a	2	41 % $xz + 19 \% yz + 6 \% (x^2 - y^2) + 2 \% xy$	-8.437
26a	2	33 % $xy + 28 \% yz + 7 \% xz$	-8.437
25a	2	36 % $xy + 19 \% yz + 18 \% xz + 3 \% z^2$	-8.499

**Tabla 6.3:** Resultados obtenidos con el programa ADF para los orbitales moleculares con carácter dominante  $d$  de un complejo  $AgF_6^{4-}$  con simetría trigonal en la geometría de la fase madre de  $AgF_2$ , cubica  $Pa-3$ , considerando una configuración intermedia  $(x^2 - y^2)^{1.5}(z^2)^{1.5}$ . Se comparan dos cálculos, con el complejo in vacuo y añadiendo el potencial del resto de los iones del cristal. Se dan las ocupaciones de los orbitales, su carácter  $d$  en tanto por ciento y las energías a un electrón.

experimentales en  $AgF_2$ .

Además se realizaron unos cálculos intentando que la convergencia fuera más rápida, para ello se utilizó una base de F más corta, obteniéndose un resultado muy diferente con 4 F a 2.2183 Å y otros 4 F a 2.268 Å, por ello, como una futura vía de estudio se podrían repetir estos cálculos, empezando por una única celda y ver el efecto que tiene el cambio de base y ver qué ocurre con toda la optimización, tanto de las posiciones atómicas como de los parámetros de malla.

## Capítulo 7

# Conclusiones

En este trabajo se ha hecho un análisis cuantitativo, mediante rigurosas simulaciones de primeros principios basadas en la teoría del funcional de la densidad, del origen de la estructura ortorrómbica  $Pbca$  de  $AgF_2$  que, en la literatura se presenta siempre como un ejemplo de deformaciones tetragonales producidas por un efecto Jahn-Teller sobre complejos octaédricos  $AgF_6^{4-}$ .

Sin embargo, se ha probado que este origen es incorrecto, mostrado que en realidad proviene de una fase madre de alta simetría cúbica  $Pa-3$  donde los complejos tienen simetría trigonal y así sufren un efecto Jahn-Teller distinto al que se especula en la literatura. Hay que notar que el efecto Jahn-Teller de complejos trigonales está muy poco estudiado. Por ello, este trabajo sirve como puerta de entrada hacia un análisis de las consecuencias que tiene esta simetría original octaédrica sobre las propiedades de  $AgF_2$  y en particular sobre su estructura antiferromagnética no colineal.

Se ha hecho un estudio comparativo de las estructuras de los materiales  $CuF_2$  y  $AgF_2$ , que son isoelectrónicos, involucrando a los cationes de transición  $3d^9 Cu^{2+}$  y  $4d^9 Ag^{2+}$ , respectivamente. Mientras que en la literatura se afirma siempre que los dos materiales son ejemplos claros de un efecto Jahn-Teller en complejos octaédricos, se ha clarificado que no es así. En el caso de  $CuF_2$ , se ha explicado que dos trabajos recientes han mostrado que su estructura no proviene de un efecto JT con distorsiones tetragonales de complejos octaédricos  $CuF_6^{4-}$ , sino de acoplamiento vibronico en complejos tetragonales que

involucran a modos totalmente simétricos junto a inestabilidades ortorrómbicas de tipo PJT. De forma muy diferente, en el caso de  $AgF_2$ , ya se ha indicado que su estructura si proviene de un efecto Jahn-teller pero desde una fase madre con complejos trigonales  $AgF_6^{4-}$ .

También, se ha mostrado la importancia de identificar correctamente la fase madre de la que proviene la estructura, cambiando el catión de capa abierta por un catión de capa cerrada con radio iónico similar. En  $AgF_2$  se ha identificado que la fase madre es cúbica Pa-3, con complejos  $AgF_6^{4-}$  trigonales.

Gracias a este trabajo se han adquirido conocimientos de simulaciones de primeros principios que son fundamentales en el análisis de datos experimentales. Además se ha tenido que hacer una revisión de la teoría de los cálculos de primeros principios, desde la teoría Hartree-Fock hasta la teoría del funcional de la densidad, aprendiendo en el camino el uso de programas informáticos que se basan en estas teorías.

Además, la realización de este trabajo ha llevado a la revisión, refuerzo y ampliación los conocimientos ganados sobre Física del Estado Sólido, ya que fue realizado al tiempo que se cursaba la asignatura Física Cuántica III, lo que me ayudó en su comprensión y estudio enormemente. Este trabajo me ha permitido aprender lo que es hacer un trabajo de investigación basado en un análisis de los fundamentos teóricos para explicar los fenómenos experimentales, con el rigor necesario para su correcta comprensión y análisis.

Una parte fundamental del trabajo ha sido el estudio de toda la teoría necesaria para su realización, la correcta comprensión de las interacciones vibrónicas es un tema que presenta una gran sutileza. Se han dedicado muchas horas del trabajo a su correcta comprensión, para ofrecer un buen análisis de los efectos que se producen en una estructura cristalina en función del tipo de acoplamiento vibrónico que se produce. Siendo de suma importancia la simetría del sistema, ya que como se ha dicho en múltiples ocasiones en el trabajo, si no se parte de una situación de alta simetría con degeneración espacial, no es posible que la distorsión de la estructura cristalina se deba a un efecto Jahn-Teller.

# Bibliografía

- [1] D. I. Khomskii, Transition metal compounds, Cambridge U. P. (2014)
- [2] R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I Solomon, Structural and functional aspects of metal sites in biology. Chem. Rev. 1996, 96, 2239–2314. Conry, R.R. Copper, Inorganic & Coordination Chemistry. In Encyclopedia of Inorganic Chemistry, 2nd ed.; King, R.B., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2005; Volume 1, pp. 1–19 (2005)
- [3] W. Grochala, Silverland: the Realm of Compounds of Divalent Silver—and Why They are Interesting, J. Supercod. Nov. Magn. 31, 737–752 (2018)
- [4] P. Fischer, D. Schwarzenbach, H.M. Rietveld, Crystal and magnetic structure of silver difluoride: I. Determination of the  $AgF_2$  structure J. Phys. Chem. Solids 32, 543-550 (1971)
- [5] J. Gawraczynski, D. Kurzydłowski, R. A. Ewings, S. Bandaru, W. Gadomski, Z. Mazej, G. Ruani, I. Bergenti, T. Jaron, A. Ozarowski, S. Hill, P. J. Leszczynski, K. Tokar, M. Derzsi, P. Barone, K. Wohlfeld, J. Lorenzana, W. Grochala, Gigantic work function in layered  $AgF_2$ , Proc. Nat. Acad. Sciences USA 116, 1495-1500 (2019)
- [6] J.A. Aramburu y M. Moreno, Understanding the Structure and Ground State of the Prototype  $CuF_2$  Compound Not Due to the Jahn–Teller Effect, Inorg. Chem. 58, 4609-4618 (2019).
- [7] J.A. Aramburu y M. Moreno, Explaining the optical spectrum of  $CrF_2$  and  $CuF_2$  model materials: role of the tetragonal to monoclinic instability . Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 11714 (2019)

- [8] P. Fischer, G. Roult, D. Schwarzenbach, Crystal and magnetic structure of silver difluoride-II. Weak 4d-ferromagnetism of  $\text{AgF}_2$ , Journal of Physics and Chemistry of Solids 1641-1647 (1971)
- [9] P. Fischer, W. Haelg, D. Schwarzenbach, H. Gamsjaeger, Magnetic and crystal structure of copper(II) fluoride, J. Phys. Chem. Solids 35, 1683-1689 (1974)
- [10] T. Chatterji, T. Hansen, Magnetoelastic effects in Jahn-Teller distorted  $\text{CrF}_2$  and  $\text{CuF}_2$  studied by neutron powder diffraction, J. Phys. Cond. Matter 23, 276007 (2011)
- [11] Z. Mazej, D. Kurzydłowski, W. Grochala, Unique silver(ii) fluorides: the emerging electronic and magnetic materials. In Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials, Elsevier, p 232-259 (2016)
- [12] D. Reinen, S. Krause, Local and cooperative Jahn-Teller interactions of copper(2+) in host lattices with tetragonally compressed octahedra. Spectroscopic and structural investigation of the mixed crystals  $\text{K}(\text{Rb})_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_4$  Inorg. Chem. 20, 2750-2759 (1981)
- [13] X. Hua, R. Robert, L.-S. Du, K. M. Wiaderek, M. Leskes, K. W. Chapman, P. J. Chupas, C. P. Grey, Comprehensive study of the  $\text{CuF}_2$  conversion reaction mechanism in a lithium ion battery. J. Phys. Chem. C, 118, 15169 - 15184 (2014)
- [14] I.B. Bersuker, The Jahn-Teller effect, Cambridge University Press, Cambridge, 2006
- [15] H.A. Jahn, E. Teller, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy, Proc. Roy. Soc. London, A 161, 220-235, (1937)
- [16] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, Ed Wiley, Odense (2007)
- [17] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders y T. Ziegler, Chemistry with ADF, Journal of Computational Chemistry, 22, 931 (2001).
- [18] K. Momma y F. Izumi, VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, vol. 44 (2011)

- [19] B. G. Müller, High - pressure phases of the palladium fluoride and silver fluoride  
Naturwissensch. 66, 519-520 (1979)
- [20] A. Grzelak, J. Gawraczynski, T. Jaron, D. Kurzydłowski, A. Budzianowski, Z. Mazej, P.  
J. Leszczynski, V. B. Prakapenka, M. Derzsi, V. V. Struzhkin, W. Grochala, High-  
Pressure Behavior of Silver Fluorides up to 40 GPa, Inorg. Chem. 56, 23, 14651–14661  
(2017)
- [21] A. Grzelak, J. Gawraczyński, T. Jaroń, D. Kurzydłowski, Z. Mazej, P. J. Leszczyński,  
V. B. Prakapenka, M. Derzsi, V. V. Struzhkin, W. Grochala, Metal fluoride nanotubes  
featuring square-planar building blocks in a high-pressure polymorph of  $AgF_2$ ,  
Dalton Trans. 14742-14745 (2017)
- [22] G. Liu, H. Wang, Y. Ma, Y. Ma, Phase transition of cadmium fluoride under high  
pressure. Solid State Communications, Volume 151, 1899-1902 (2011)
- [23] B.G.Mueller, Zur struktur von  $CaPdF_4$ ,  $CdPdF_4$ ,  $HgPdF_4$  und  $Hp - PdF_2$ , Journal of  
Fluorine Chemistry, 20, 291-299 (1982)
- [24] J. Romiszewski, W. Grochala, L. Z. Stolarczyk, Pressure-induced transformations  
of  $(AgF_2)$ -F-II-towards an 'infinite layer'  $d^9$  material, Journal of Physics: Condensed  
Matter, Vol 19, 116206 (2007)